

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C09J 145/00, 201/00, C08L 45/00, 101/00, C09D 145/00, 201/00, C08G 61/08, C08F 32/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/48990</p> <p>(43) 国際公開日 1999年9月30日 (30.09.99)</p>									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01490</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月24日 (24.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/95412</td> <td>1998年3月24日 (24.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/103679</td> <td>1998年3月31日 (31.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/120028</td> <td>1998年4月14日 (14.04.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小出村順司(KODEMURA, Junji)(JP/JP) 坂本正人(SAKAMOTO, Masato)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティ-401号 Tokyo, (JP)</p>		特願平10/95412	1998年3月24日 (24.03.98)	JP	特願平10/103679	1998年3月31日 (31.03.98)	JP	特願平10/120028	1998年4月14日 (14.04.98)	JP	<p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/95412	1998年3月24日 (24.03.98)	JP									
特願平10/103679	1998年3月31日 (31.03.98)	JP									
特願平10/120028	1998年4月14日 (14.04.98)	JP									
<p>(54)Title: ADHESIVE RESIN COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 接着性樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An adhesive resin composition comprising an alicyclic polymer and a low-molecular weight compound having a molecular weight of 300 to 3,000; and a norbornene polymer having organic groups in the side chains, characterized in that the polymer has a weight-average molecular weight (<math>M_w</math>) as determined by gel permeation chromatography (GPC) in terms of polystyrene of 1,000 to 1,000,000 and that the organic groups in the side chains each has 3 to 30 carbon atoms and has a carboxyl group and at least one other polar group.</p>											

## (57)要約

脂環式構造含有重合体と分子量300~3,000の低分子量化合物とを含有する接着性樹脂組成物、並びに、側鎖に有機基を有するノルボルネン系重合体であって、該重合体のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が1,000~1,000,000であり、側鎖の有機基が炭素原子数を3~30個含有して且つカルボキシル基及び少なくとも1つのその他の極性基をそれぞれ含有するものであることを特徴とするノルボルネン系重合体。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GD グレナダ	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GE ギニア	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GH ガーナ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GM ガンビア	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GN ギニア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GW キニア・ビサウ	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BS バルムーン	HR クロアチア	MK マケドニア・ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HU ハンガリー	ML マリ	TL トルコ
CC 中央アフリカ	ID インドネシア	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	IE アイルランド	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IL イスラエル	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IN インド	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IS アイスランド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IT イタリア	NL オランダ	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	JP 日本	NO ノルウェー	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	KE ケニア	NZ ニュー・ゼーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KG キルギスタン	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KR 韓国	PT ポルトガル	
DE ドイツ		RO ルーマニア	
DK デンマーク			

## 明細書

## 接着性樹脂組成物

5      技術分野

本発明は、接着性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、脂環式構造含有重合体を基材とする、接着性、耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性、長期信頼性に優れた接着性樹脂組成物に関する。本発明の接着性樹脂組成物は、配線基板や電子部品などの微細な凹凸面に  
10 対する接着性が良好で、しかも温度サイクル試験及び高温高湿試験による評価基準を満足することができる。したがって、本発明の接着性樹脂組成物は、例えば、電子部品の配線基板への接着・接合、電子部品の封止や絶縁、基板間の接続、層間絶縁膜、電子部品の搬送などの分野に好適に適用することができる。また、本発明は、接  
15 着性に優れた新規な脂環式構造含有重合体に関する。

背景技術

従来より、エレクトロニクス実装技術の分野において、接着剤、絶縁材、封止材などとして、各種の接着性樹脂材料が用いられてい  
20 る。電子部品の接着・接合技術の分野では、可能な限り短い距離にて配線基板側の電極と半導体集積回路素子側の電極とを接続する技術が開発されている。その具体例として、例えば、半導体集積回路素子（半導体チップ）にバンプ（金属凸起；Auバンプやはんだバンプ）を形成し、配線基板上に絶縁樹脂層を形成し、圧接すること  
25 により、バンプを介してダイレクトに半導体素子の電極と配線基板の電極を最短距離で接合する方法が実用化されている。また、半導

体集積回路素子の電極と配線基板上の導体パターンとの間に弾力性のある導電メッキ樹脂ボールを介在させ、絶縁樹脂の圧縮応力を利用して圧接接合する方法がある。いずれの方法においても、絶縁樹脂として、通常、紫外線硬化型樹脂または熱硬化型樹脂が使用されている。

基板間の接合においても、絶縁樹脂を接続媒体とする技術が開発されている。具体的には、光硬化絶縁樹脂を用いて、テープキャリアパッケージ（TCP）のフィルムリードと、回路基板の電極同士を接続する技術が開発されている。リードの表面には、加工時に形成された多数の凹凸が存在するが、このリード表面の凹凸が電極表面に接触することにより、多数の電気的接点を形成している。リードの周囲には、絶縁樹脂が充填され、この樹脂の接着力と収縮力により、リードが回路基板に固定された状態となる。

プリント配線板上への電子部品の搭載には、接着剤として、一般に、紫外線硬化型樹脂が使用されている。半導体チップと基板との間の樹脂封止や樹脂封止型半導体パッケージなどには、封止材として、多くの場合、紫外線硬化型樹脂または熱硬化型樹脂が使用されている。

しかしながら、紫外線硬化型樹脂や熱硬化型樹脂を用いて、ベアチップの実装や基板間の接続、樹脂封止、配線基板上への半導体部品の搭載などを行うと、組立工程で発生した接合不良や接着不良などにおけるリペア性に問題があった。半導体デバイスにおいて、一部の欠陥のために、全体をスクラップすることは、コスト的に多大の損失となる。したがって、配線修理やチップの交換、チップの再使用などの技術の確立が求められている。また、封止用樹脂などとして使用されているエポキシ樹脂は、耐熱性が低い。シリコーン樹

- 脂は、接着性が乏しく、コスト高である。フェノール樹脂は、吸湿時の電気絶縁性に乏しく実用性に問題がある。ポリイミド樹脂は、接着性に乏しいため、吸湿リフロー後の吸湿性が極めて悪い。ポリエチレン系、ポリプロピレン系、アクリル系、ポリフェニレンスルフィド系などの熱可塑性樹脂は、リペア性に優れているものの、接着性や高温・高湿などでの長期信頼性に劣る。

- ノルボルネン系重合体などの脂環式構造含有重合体は、耐熱性、低吸水性、誘電特性などに優れた熱可塑性樹脂材料である。しかしながら、極性基を有しない脂環式構造含有重合体は、単独で使用しても、他の材料との接着性及び相溶性に関して、十分な性能を有してはいない。そこで、脂環式構造含有重合体の接着性を高めるために、種々の提案がなされている。

- 例えば、特開平62-27412号公報には、エチレンとテトラシクロドデセンとの付加共重合体にエポキシ基などの極性基を付加させた脂環式構造含有重合体は、耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性などに優れていることから、電子部品の絶縁材料や接着性樹脂材料としても有用であることが指摘されている。しかしながら、単に極性基を導入した従来の脂環式構造含有重合体は、微細凹凸を有する配線基板や電子部品類の接着において、十分な接着性を発揮することができず、該脂環式構造含有重合体を接着性樹脂層として用いて、配線基板上に半導体部品を搭載した回路板などは、温度サイクル試験(TCT)及び高温高湿試験などの長期信頼性試験の合格率が下がる問題点があった。

- 特開平5-148347号公報には、ノルボルネン系モノマーとエチレンとの付加共重合体にアミノ基含有エチレン不飽和化合物をグラフト反応させた例が報告されている。また、WO96/375

28には、ノルボルネン系モノマーの付加重合体に無水マレイン酸をグラフト反応させて変性し、さらにアミノ基含有重合体と反応させた例が開示されている。しかし、前者においては、接着強度にある程度の改善効果は見られるものの、電子部品等に要求されるような十分な接着強度は有していない。後者においては、熔融時の流動性に優れず、微細な凹凸面を有する電子部品に対する濡れ性が十分でない。したがって、接着剤として十分に満足のいく性能のものは得られてはいなかった。

特開平6-100744号公報には、ノルボルネン系モノマーのランダム付加共重合体または開環重合体若しくはその水素添加物をエチレン性不飽和基含有カルボン酸、その無水物、及びエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステルから選ばれるいずれかの変性剤で変性した脂環式構造含有重合体が開示されている。しかし、これらの重合体は、接着剤として有効であることは記載されてはいるものの、含有する極性基の種類が限られており、精密電子部品の分野に要求される程度に十分な接着性を有してはいないといった問題があった。

#### 発明の開示

20 本発明の目的は、脂環式構造含有重合体の持つ耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性などの諸特性を維持しつつ、微細な凹凸を有する配線基板や電子部品類に対する接着性に優れ、しかも長期信頼性に優れた接着性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、優れた低吸水性、誘電特性、耐熱性を有しつつ、接着性、流動性に優れ、電子部品の接着に好適なノルボルネン系重合体を提供することにある。

本発明者は、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意結果、脂環式構造含有重合体に、分子量 300 ~ 3,000 の低分子量化合物を配合した樹脂組成物が、脂環式構造含有重合体が本来有する優れた耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性（低誘電率、低誘電正接）などの諸特性を維持しつつ、微細な凹凸を有する配線基板や電子部品類に対する接着性に優れることを見いだした。

この接着性樹脂組成物を、エレクトロニクス実装技術における接着性樹脂材料として用いて得られたデバイスや電子機器は、長期信頼性試験に合格し得るものである。脂環式構造含有重合体は、熱可塑性樹脂であるため、リペア性に優れている。本発明の接着性樹脂組成物は、配線基板等の上に塗布して接着性樹脂層を形成し得るワニスとして、あるいは接着性を有するシートとして、使用することが好ましい。

また、本発明者らは、側鎖に特定の構造を有するノルボルネン系重合体が、接着性、流動性に優れ、電子部品等の接着において特に優れた材料であることを見いだした。

本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、脂環式構造含有重合体と分子量 300 ~ 3,000 の低分子量化合物とを含有する接着性樹脂組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記の接着性樹脂組成物を有機溶媒に溶解または分散させてなるワニス提供される。

さらに、本発明によれば、上記の接着性樹脂組成物を成形してなるシートが提供される。

さらにまた、本発明によれば、側鎖に有機基を有するノルボルネ

ン系重合体であって、該重合体のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が1,000～1,000,000であり、側鎖の有機基が、炭素原子数を3～30個含有して且つカルボキシ基及び少なくとも1つのその他の極性基をそれぞれ含有するものであることを特徴とするノルボルネン系重合体が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 脂環式構造含有重合体

- 10 本発明の樹脂組成物で使用される脂環式構造含有重合体は、主鎖及び／または側鎖に脂環式構造を有するものであり、機械的強度、耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有するものが好ましい。脂環式構造としては、飽和環状炭化水素（シクロアルカン）構造、不飽和環状炭化水素（シクロアルケン）構造などが挙げられる
- 15 が、誘電特性、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造を有するものが好ましい。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の特性が高度にバランスされ好適である。
- 20 本発明に使用される脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択することができるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと、誘電特性、耐熱性、及び長期信頼性に劣り好ましくない。脂環式構造含有重合体
- 25 中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、格別な限定は



なく、使用目的に応じて適宜選択される。

脂環式構造含有重合体の具体例としては、例えば、(1) ノルボルネン系重合体、(2) 単環の環状オレフィン系重合体、(3) 環状共役系ジエン系重合体、(4) ビニル脂環式炭化水素重合体、及び(5) これらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物などの熱可塑性ノルボルネン系樹脂、並びに、環状共役ジエン系重合体及びその水素添加物などが好ましく、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物がより好ましい。

#### 10 (1) ノルボルネン系重合体

ノルボルネン系重合体としては、格別な制限はなく、例えば、特開平3-14882号公報や特開平3-122137号公報などに開示される方法によって、ノルボルネン系モノマーを重合したものが用いられる。具体的には、ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性や誘電特性と接着性とを高度にバランスさせる上で、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーと共重合体可能なビニル化合物との付加共重合体などが好ましく、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が特に好ましい。

ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、5-メチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]

- ヘプター-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプター-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-オクチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
- 5 5-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-ビニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-プロベニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、トリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] デカ-3, 7-ジエン (慣用名: ジシクロペンタジエン)、トリシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>] ウンデカ-3, 8-ジエン、トリシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>] ウンデカ-3-エン、5-シクロペンチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-
- 15 フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -ドデカ-3-エン (慣用名: テトラシクロドデセン)、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -ドデカ-3-エン、8-メチリ
- 20 デンテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -ドデカ-3-エン、8-ビニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -ドデカ-3-エン、8-プロベニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -ドデカ-3-エン、8-シ
- 25 クロペンチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ [4. 4. 0.

- 1 2, 5, 1 7, 10] -ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テ  
 トラシクロ [4. 4. 0. 1 2, 5, 1 7, 10] -ドデカ-3-エン、  
 8-フェニル-シクロペンチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1 2,  
 5. 1 7, 10] -ドデカ-3-エン; テトラシクロ [7. 4. 0. 1 1  
 5 0, 13, 0 2, 7] トリデカ-2, 4, 6, 1 1-テトラエン (1, 4  
 -メタノ-1, 4, 4 a, 9 a-テトラヒドロフルオレンともい  
 う)、テトラシクロ [8. 4. 0. 1 11, 14, 0 3, 8] テトラデカ-  
 3, 5, 7, 1 2-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4 a,  
 5, 1 0, 1 0 a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、ペンタ  
 10 シクロ [6. 5. 1 3, 6, 0 2, 7, 0 9, 13] ペンタデカ-3, 1 0-  
 ジエン、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1 3, 6, 1 10, 13, 0 2, 7] ペン  
 タデカ-4, 1 1-ジエン、シクロペンタジエンの4量体以上の付  
 加物、5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テ  
 トラシクロ [6. 5. 0. 1 2, 5, 0 8, 13] トリデカ-3, 8, 1  
 15 0, 1 2-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4 a, 9 a-テ  
 トラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ [6. 6. 0. 1  
 2, 5, 0 8, 13] テトラデカ-3, 8, 1 0, 1 2-テトラエン (1,  
 4-メタノ-1, 4, 4 a, 5, 1 0, 1 0 a-ヘキサヒドロアン  
 トラセンともいう) などの極性基を有さないノルボルネン系モノマ  
 20 ーが挙げられる。

ノルボルネン系モノマーとしては、極性基を有するものであってもよい。極性基としては、例えば、ヘテロ原子またはヘテロ原子を有する原子団などが挙げられる。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、ハロゲン原子などが挙げられるが、25 接着性の観点から、酸素原子や窒素原子が好ましい。かかる極性基の具体例としては、エポキシ基、カルボキシ基、ヒ

ドロキシシル基、オキシ基、エステル基、カルボニルオキシカルボニル基、シラノール基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、スルホン基、アミド基などが挙げられる。

極性基を有するノルボルネン系モノマーの具体例としては、例えば、5-メトキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-シアノノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-メチル-5-メトキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-メトキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-エトキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-メチル-5-メトキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-エトキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-メチル-5-エトキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-エトキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、5-エトキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エニル-2-メチルオクタネイト、5-エトキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-ヒドロキシノルボルニルプロピルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5,6-ジカルボキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-シアノノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、5-ヒドロキシノルボルニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、8-メトキシノルボルニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ノドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシノルボルニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ノドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチルノルボルニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ノドデカ-3-エン、8-カルボ

キシテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -ドデカ-3-エンなどが挙げられる。

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。したがって、ノルボルネン系重合体は、単独重合体及び共重合重合体を意味する。ノルボルネン系重合体中のノルボルネン系モノマー単位の結合量の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、それによって、流動性、耐熱性、誘電特性、長期信頼性などの諸特性が高度にバランスされる。

ノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは $\alpha$ -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらのビニル化合物は、

それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせ使用することができる。

ノルボルネン系重合体中のその他の単量体の含有量は、使用目的に応じて適宜選択することができるが、ノルボルネン系付加重重合の場合には、通常 70 重量%以下、好ましくは 50 重量%以下、より好ましくは 30 重量%以下であるときに、耐熱性に優れるので好適である。ノルボルネン系開環重合体の場合には、その他の単量体の含有量が好ましくは 50 重量%以下、より好ましくは 20 重量%以下、特に好ましくは 10 重量%以下であるときに、耐熱性に優れるので好適である。したがって、ノルボルネン系開環重合体の場合は、ノルボルネン系モノマー単位の結合量は、好ましくは 50 重量%以上、より好ましくは 80 重量%以上、特に好ましくは 90 重量%以上である。

ノルボルネン系モノマーまたはノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル化合物との重合方法及び水素添加方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

ノルボルネン系モノマーの開環重合体は、ノルボルネン系モノマーを、開環重合触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いて、溶媒中若しくは無溶媒で、通常、 $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ の重合温度、 $0\sim 50\text{ kg/cm}^2$ の重合圧力で、開環重合させることにより得ることができる。触媒系に、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化物、カ

ルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などの第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。

- 5 ノルボルネン系モノマーの付加重合体、またはノルボルネン系モノマーとビニル系化合物との付加共重合体は、例えば、モノマー成分を、溶媒中または無溶媒で、チタン、ジルコニウム、またはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で、通常、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の重合温度、 $0 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の重合圧力で、共重合させる方法により得ることができる。

- 水素添加ノルボルネン系重合体は、常法に従って、開環重合体を水素添加触媒の存在下に水素により水素化する方法により得ることができる。水素添加触媒としては、例えば、パラジウムやニッケル化合物と有機アルミニウムとからなる均一系触媒や、パラジウムや  
15 ニッケル化合物などをアルミナやシリカなどの担体に担持させた不均一触媒などを挙げることができる。水素添加率は、通常50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上であり、それによって、流動性、耐熱性などに優れた水素化重合体を得ることができる。

- 20 これらのノルボルネン系重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

## (2) 単環の環状オレフィン系重合体

- 単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体の付加重  
25 合体を用いることができる。

### (3) 環状共役ジエン系重合体

環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平 6-13605 7 号公報や特開平 7-258318 号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系単量体  
5 体を 1, 2-または 1, 4-付加重合した重合体及びその水素添加物などを用いることができる。

### (4) ビニル脂環式炭化水素系重合体

ビニル脂環式炭化水素系重合体としては、例えば、特開昭 51-59989 号公報に開示されているビニルシクロヘキセン、ビニル  
10 シクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭 63-43910 号公報や特開昭 64-1706 号公報などに開示されているスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分の水素添加物などを用いることができる。

15 本発明において、特に高い接着性が要求される場合は、脂環式構造含有重合体の中でも、極性基を有する脂環式構造含有重合体、より好ましくは、活性水素含有の極性基を有する脂環式構造含有重合体  
20 酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、ハロゲン原子などが挙げられるが、接着性の観点からは、酸素原子や窒素原子が好ましい。極性基の具体例としては、エポキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、オキシ基、エステル基、カルボニルオキシカルボニル基、シラノール基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、スルホン基、  
25 アミド基などが挙げられる。これらの中でも、エポキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、カルボニルオキシカルボニル基、アミ



ノ基、アミド基などが好ましく、カルボキシ基、及びヒドロキシ基が特に好ましい。

このような極性基を有する脂環式構造含有重合体としては、前記極性基含有ノルボルネン系モノマーを単独で、あるいはその他のノルボルネン系モノマーやビニル化合物と（共）重合したものをを用いてもよいが、変性反応によりノルボルネン系ポリマー中に極性基を導入した脂環式構造含有重合体が、高分子量でかつ極性基を多く導入できるので、高い接着強度が求められる場合に好適である。

このような極性基変性の脂環式構造含有重合体としては、格別な制限はなく、常法により変性反応を行ったものが用いられる。具体的には、脂環式構造含有重合体の塩素化物、クロロスルホン化物、極性基含有不飽和化合物のグラフト変性物などが挙げられ、好ましくは、極性基含有不飽和化合物のグラフト変性物である。

極性基含有不飽和化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリジルメタクリレート、p-スチリルカルボン酸グリシジル、エンド-シス-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、o-アリルフェノールのグリシジルエーテル、m-アリルフェノールのグリシジルエーテル、p-アリルフェノールのグリシジルエーテル等の不飽和エポキシ化合物；アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、エンドシス-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、メチル-エンドシス-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸化合物；無水マレイン酸、

クロロ無水マレイン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水シトラコン酸などの不飽和無水カルボン酸化合物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどの不飽和エステル化合物；アリルアルコール、2-アリル

5 6-メトキシフェノール、4-アリロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、3-アリロキシ-1, 2-プロパンジオール、2-アリルシフェノール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどの不飽和アルコール化合物；クロロジメチルビニルシラン、トリメチルシリルアセチレン、5-

10 トリメチルシリル-1, 3-シクロペンタジエン、3-トリメチルシリルアリルアルコール、トリメチルシリルメタクリレート、1-トリメチルシリロキシ-1, 3-ブタジエン、1-トリメチルシリロキシシクロペンテン、2-トリメチルシリロキシエチルメタクリレート、2-トリメチルシリロキシフラン、2-トリメチルシリ

15 ロキシプロペン、アリロキシ-*t*-ブチルジメチルシラン、アリロキシトリメチルシランなどの不飽和シラン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、不飽和エポキシ化合物や不飽和無水カルボン酸化合物が、変性率を高める上で好適である。

ノルボルネン系重合体に極性基含有不飽和化合物を効率よくグラフト共重合させるためには、通常ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。ラジカル開始剤としては、例えば、有機

20 ベルオキシド、有機ベルエステルなどが好ましく使用される。このようなラジカル開始剤の具体的な例としては、ベンゾイルベルオキシド、ジクロロベンゾイルベルオキシド、ジクミルベルオキシド、

25 ジ-*tert*-ブチルベルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベルオキシドベンゾエート）ヘキシン-3, 1, 4-ビス（*t*

tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、及びtert-ブチルペルジエチルアセテートを挙げることができる。さらに、本発明においては、  
ラジカル開始剤としてアゾ化合物を使用することもできる。アゾ化合物の具体的な例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びジメチルアゾイソブチレートを挙げることができる。

これらのラジカル開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。ラジカル開始剤の使用割合は、未変性の脂環式構造含有重合体100重量部に対して、通常0.001~30重量部、好ましくは0.01~20重量部、より好ましくは0.1~10重量部の範囲である。グラフト変性反応は、特に限定はなく、常法に従って行うことができる。反応温度は、通常0~400℃、好ましくは60~350℃で、反応時間は、通常1分間~24時間、好ましくは30分間~10時間の範囲である。脂環式構造含有重合体のグラフト変性物のグラフト変性率は、使用目的に応じて適宜選択されるが、重合体中の総モノマー単位数を基準として、通常0.1~100モル%、好ましくは0.2~50モル%、より好ましくは1~30モル%の範囲である。変性ノルボルネン系重合体のグラフト変性率がこの範囲にあるときに、接着性、誘電特性、及び長期信頼性が高度にバランスされ好適である。グラフト変

性率は、下式(1)で表される。

$$\text{グラフト変性率(モル\%)} = (X/Y) \times 100 \quad (1)$$

X: グラフトした不飽和化合物による重合体中の変性基の全モル数

5 Y: 重合体の総モノマー単位数

Xは、グラフトモノマー変性残基全モル数であり、 $^1\text{H-NMR}$ により測定することができる。Yは、重合体の重量平均分子量(Mw)/モノマーの分子量に等しい。共重合の場合には、モノマーの分子量は、モノマーの平均分子量とする。

10 また、本発明において好適なヒドロキシル基またはカルボキシル基を有する脂環式構造含有重合体は、上記のようにして不飽和エポキシ化合物、不飽和無水カルボン酸化合物、不飽和エステル化合物をグラフト変性させた後に、(a) 活性水素含有化合物を反応させる方法、(b) 活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を反応させ、次いで、加水分解させる方法などの方法

15 によっても得ることができる。

活性水素含有化合物としては、電気陽性の炭素に求核攻撃可能な物質であれば特に限定されないが、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、及びカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも

20 も一種の官能基を有する化合物が好ましく用いられる。

活性水素含有化合物の具体例としては、水；アンモニア；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、アリルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、メタリルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メ

25

- チル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2, 2-ジ  
メチル-1-プロパノール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、  
3-メチル-3-ブテン-1-オール、シクロペンタノール、1-  
ヘキサノール、シクロヘキサノール、ゲラニオール、シトロネロー  
5 ル、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、エチレングリコ  
ール、プロピレングリコール、グリセリンなどのアルコール類；モ  
ノメチルアミン、モノエチルアミン、n-プロピルアミン、i-プ  
ロピルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、ゲ  
ラニルアミン、ベンジルアミン、アニリン、エタノールアミン、ジ  
10 エチルアミン、ジフェニルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n  
-ブチルアミン、ピペリジン、ピロリジンなどのアミン類；メタン  
チオール、エタンチオール、ベンゼンチオール、チオフェノール、  
メルカプトアセチックアシド、2-メルカプトニコチックアシド、  
2-メルカプトベンゾイックアシド、3-メルカプトプロピオニッ  
15 クアシド、2-メルカプトプロピオニックアシド、メルカプトサク  
シニックアシド、N-(2-メルカプトプロピオニル) グリシンな  
どのチオール類；2-アミノ-2-ノルボルナンカルボキシリック  
アシド、2-アミノ-1-ナフタレンスルフォニックアシド、4-  
アミノ-1-ナフタレンスルフォニックアシド、5-アミノ-2-  
20 ナフタレンスルフォニックアシド、8-アミノ-2-ナフタレンス  
ルフォニックアシド、4-アミノ-1, 8-ナフタリックアンヒド  
リド、3-アミノ-2-ナフトイックアシド、3-アミノ-2, 7-  
ナフタレンジスルフォニックアシド、7-アミノ-1, 3-ナフ  
タレンジスルフォニックアシド、2-アミノ-a-(メトキシイミ  
25 ノ)-4-チアゾレアセチックアシド、1-アミノ-1-シクロヘ  
キサンカルボキシリックアシド、1-アミノ-1-シクロペンタン

カルボキシリッickアシド、1-アミノ-1-シクロプロパンカルボキシリッickアシド、イソニペコティッickアシド、ニコベチッickアシド、ピベコリニッickアシド、p-アミノ安息香酸などのアミノカルボン酸類などが挙げられる。

- 5 これらの活性水素含有化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。活性水素含有化合物の使用量は、反応条件により適宜選択されるが、グラフト反応で導入されたオキシ基、エポキシ基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基またはカルボニルオキシカルボニル基に対して、通常0.1～
- 10 100当量、好ましくは0.3～50当量、より好ましくは0.5～20当量の範囲である。

- 活性水素含有化合物の反応は、常法に従って行うことができ、グラフト反応終了後、グラフト変性ポリマーを単離し反応させてもよいし、グラフト反応終了後の反応溶液に直接活性水素含有化合物を
- 15 添加させて反応させることもできる。反応条件は、反応温度が通常0～250℃、好ましくは50～200℃、反応時間が通常10分～15時間、好ましくは30分～5時間である。

- 活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては、例えば、上記活性水素含有化合物のリチウム、ナトリウム、
- 20 ム、カリウム、カルシウム塩等の化合物が挙げられる。活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩反応は、常法に従えばよく、グラフト反応終了後、グラフト変性ポリマーを単離し反応させてもよいし、グラフト反応終了後の反応溶液に直接活性水素含有化合物を添加させて反応させることもできる。反応条件は、
- 25 反応温度が通常-50～200℃、好ましくは0～100℃、反応時間が通常10分～24時間、好ましくは30分～10時間である。

加水分解は、通常、活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩反応後の反応液に、加水分解試薬を添加して行うことができる。加水分解試薬としては、特に限定されず、例えば、水、希塩酸、塩化アンモニウム飽和水溶液、有機酸類を用いることができる。加水分解の反応は、反応温度が通常 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、反応時間が通常1分 $\sim$ 24時間、好ましくは10分 $\sim$ 10時間である。

極性基含有の脂環式構造含有重合体中の極性基の割合は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、重合体全線り返し単位当り、通常0.1 $\sim$ 100モル%、好ましくは0.2 $\sim$ 50モル%、より好ましくは1 $\sim$ 30モル%の範囲であるときに、接着性と長期信頼性が高度にバランスされ好適である。

本発明で使用される脂環式構造含有重合体（極性基含有の脂環式構造含有重合体も含む）の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリスチレン換算の数平均分子量で、5,000以上、好ましくは5,000 $\sim$ 500,000、より好ましくは8,000 $\sim$ 200,000、特に好ましくは10,000 $\sim$ 100,000の範囲である。

脂環式構造含有重合体の数平均分子量が過度に小さいと、長期信頼性に劣り、好ましくない。一方、脂環式環状構造含有重合体の数平均分子量が過度に大きいと、微細な凹凸を有する回路基板や電子部品類に対する接着性が低下する。

本発明で使用される脂環式構造含有重合体のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、接着された電子部品類の使用環境からみて、できるだけ高い方が好ましく、通常

50℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上である。

#### 側鎖に有機基を有するノルボルネン系重合体

本発明の側鎖に有機基を有するノルボルネン系重合体は、該重合  
5 体のGPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が1,000~1,000,000であり、側鎖の有機基が、炭素原子数を3~30個含有して且つカルボキシル基及び少なくとも1つのその他の極性基をそれぞれ含有するものである。このような有機基含有ノルボルネン系重合体は、前述のグラフト変性後に活  
10 性水素含有化合物を反応させる方法などにより製造することができるが、ここに、より詳細に説明する。

#### <有機基>

本発明における有機基含有ノルボルネン系重合体は、カルボキシル基及び少なくとも1つのその他の極性基をそれぞれ含有する、炭  
15 素原子数が3~30個の有機基を側鎖に有するものである。この有機基中の炭素原子数が少なすぎると接着性が低下し、炭素原子数が多すぎると重合体の熔融粘度や溶液粘度等の流動性が低下して、いづれも好ましくない。よって前記の如く、有機基中の炭素原子数は通常3~30個、好ましくは4~25個、より好ましくは5~20  
20 個であるときに、重合体の接着性、流動性が高度にバランスされて好適である。

上記有機基中の少なくとも1つのその他の極性基とは、カルボキシル基によって向上された接着性をさらに向上させることを目的として、好ましくは、酸素、窒素、硫黄から選ばれる少なくとも1つ  
25 のヘテロ原子を含有するものが選択される。ヘテロ原子を含有する極性基の具体例としては、例えば、エステル結合、アミド結合、イ



ミド結合、スルフィド結合、エーテル結合、チオエーテル結合などを有する極性基が挙げられるが、接着性の観点から、エステル結合やアミド結合を有する極性基が好ましい。

＜有機基含有ノルボルネン系重合体の製造方法＞

- 5 有機基含有ノルボルネン系重合体の製造方法は、特に限定されないが、例えば、

(I) ノルボルネン系重合体及びその水素添加物に、カルボキシル基を生成し得る炭素-炭素不飽和化合物をグラフト反応により導入した後、さらに、導入された部分に活性水素含有の極性基を有する化

- 10 合物を反応させる方法、

(II) ノルボルネン系重合体またはその水素添加物に、カルボキシル基及びヘテロ原子を有する極性基をそれぞれ含有する不飽和化合物をグラフト反応により導入する方法、

- (III) 炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系重合体または  
15 その水素添加物の、該炭素-炭素不飽和結合の一部をカルボキシル変性した後、さらに、残りの炭素-炭素二重結合の全部またはその一部に活性水素含有の極性基を有する化合物を反応させる方法、

- (IV) 前記ノルボルネン系モノマーの中で、カルボキシル基以外の極性基を有するノルボルネン系モノマーを用いて重合した、ノルボル  
20 ネン系重合体またはその水素添加物の該極性基部位の一部を酸化、加水分解、加溶媒分解、酸または塩基との反応、水素化触媒存在下または非存在下における水素との反応、活性水素を有する化合物との反応等によりカルボキシル基へと変換する方法、

- (V) 前記ノルボルネン系モノマーの中で、カルボキシル基を有する  
25 ノルボルネン系モノマーを用いて重合した、カルボキシル基を有するノルボルネン系重合体またはその水素添加物のカルボキシル基部

位の一部分を既知の保護基で保護したり、適当な還元剤を用いて還元することにより目的の有機基へと変換する方法、  
などが挙げられる。

前記(III)の方法において、炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系重合体は、ビニル基、ビニリデン基などの不飽和結合を持つ側鎖を環外に持つノルボルネン系モノマーやジシクロペンタジエンなど、重合反応に関与しない炭素-炭素不飽和結合を有するノルボルネン系モノマーを用いて、前記重合方法にて得ることができるが、高い変性率で該不飽和化合物が導入できて接着性が向上すること、重合体の選択性が広がることなどの観点から、前記(I)または(II)の方法によって極性基を導入する方法が最も好ましい。

よって、前記(I)の方法の中でも最も好適な方法について、さらに詳細に説明する。前記(I)の方法の更なる詳細な具体的方法としては、本発明に使用するノルボルネン系重合体またはその水素添加物に、(1)炭素-炭素不飽和結合を有する無水カルボン酸(以下不飽和モノマーと称する)を反応させた後、(2)活性水素含有化合物と反応させる方法や、(1)の反応後に、(2')活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を反応させ、次いで、加水分解する方法が挙げられる。

上記(1)の反応においては、従来公知のグラフト反応を用いることができる。例えば、①ノルボルネン系重合体と不飽和モノマーの存在下、ガンマー線または電子線等の放射線を照射する方法、②ノルボルネン系重合体に放射線を照射した後、不飽和モノマーを共存させる方法、③溶液状態、熔融状態、分散状態あるいは含浸状態でノルボルネン系重合体と不飽和単量体を共存させ、ラジカル発生剤の存在下または不存在下で、これらを反応させる方法等を挙げる

ことができる。ここで含浸状態での重合（含浸重合）とは、ノルボルネン系重合体をパウダー若しくはペレット状態で、水中または溶媒中に分散させ、その分散したノルボルネン系重合体にラジカル発生剤と不飽和モノマーを含浸させて行う重合のことである。

- 5 これらの中でも、溶液状態（溶液法）、熔融状態（熔融法）あるいは含浸状態（含浸法）で、ノルボルネン系重合体と不飽和モノマーを共存させ、ラジカル発生剤の存在下または不存在下で、両者を反応させる方法が好ましく、溶液法が最も好ましい。

- 不飽和モノマー（すなわち、炭素-炭素不飽和結合を有する無水カルボン酸）としては、例えば、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸（すなわち、エンドーシス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸）等の無水物を挙げることができる。これらの中でもマレイン酸、イ  
15 タコン酸、テトラヒドロフタル酸、ナジック酸等ジカルボン類の酸無水物が好ましい。グラフト反応率を比較的自由に制御できること及び反応後の精製が比較的容易という観点から、マレイン酸の無水物が最も好ましい。これらの不飽和モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

- 20 ラジカル発生剤としては、前述の有機ペルオキシド、有機ペルエステル、アゾ化合物などを使用することができる。ラジカル発生剤の使用量も、前述と同様である。

- 上記反応において使用する溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ペンタン、ヘキサン、  
25 ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン等

の脂環族炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエチレン等の塩素化炭化水素系溶媒；等を挙げることができる。これらの溶媒は、使用する不飽和モノマー、反応条件等により適宜選択できる。上記反応においては、ラジカル発生剤を不飽和モノマーと一緒に仕込み反応させることもでき、また、反応系中のラジカル発生剤濃度を適宜調節しながら反応させることもできる。分子量分布を広げない必要があるなら後者の反応方法が好ましい。上記反応においては、無溶媒で、あるいは少量の溶媒、例えばノルボルネン系重合体 100 重量部当たり 30 重量部以下の溶媒の存在下に熔融状態で重合を行うこともできる。

グラフト変性反応の条件やグラフト変性率は、特に限定されず、前述のグラフト変性反応と同様に行うことができる。

本発明においては、前記（１）のグラフト変性反応終了後、前記（２）または（２'）の反応を行うことにより、目的とする側鎖に有機基を有するノルボルネン系重合体を生成させることができる。この際、（１）の反応終了後、変性重合体を単離し、これに対して活性水素含有化合物や活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を反応させてもよいし、あるいは、（１）の反応終了後の溶液に、直接、活性水素含有化合物や活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を反応させることも可能である。

前者の方法においては、（１）の反応後に得られる重合体の変性率を決定した後に、これに基づき活性水素含有化合物の反応量を必要に応じて自由に規定することができる。後者の方法においては、反応させるべき活性水素含有化合物の量を正確に規定することは

きないものの、変性重合体を単離精製する必要なしにノルボルネン系重合体を合成できるという利点を有する。

前記(2)または(2')の反応における活性水素含有化合物の反応量は、(1)の反応後に導入された極性基に対して、通常0.

- 5 1~100当量、好ましくは0.3~50当量、さらに好ましくは0.5~20当量、最も好ましくは1.0~10当量である。反応当量が少なすぎると十分な接着力が得られなくなり、多すぎると重合体単離時に未反応の活性水素含有化合物が残り、いずれも好ましくない。

- 10 前記(2)の反応で使用される活性水素含有化合物は、電気陽性の炭素に求核攻撃可能な物質であれば特に限定されないが、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、及びスルホキシル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の極性基を有する化合物が好ましい。そのような化合物としては、例えば、水、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、有機酸類(例えばアミノカルボン酸類、アミノスルホン酸類、メルカプトカルボン酸類等)等が挙げられる。これらのうち、水、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、及びアミノカルボン酸類につ
- 15 いては、前述したものを使用することができる。

- 20 アミノスルホン酸類及びメルカプトカルボン酸類の具体例としては、2-アミノ-1-ナフタレンスルフォニックアシド、4-アミノ-1-ナフタレンスルフォニックアシド、5-アミノ-2-ナフタレンスルフォニックアシド、8-アミノ-2-ナフタレンスルフォニックアシド、3-アミノ-2-ナフトイックアシド、3-ア
- 25 ミノ-2, 7-ナフタレンジスルフォニックアシド、7-アミノ-1, 3-ナフタレンジスルフォニックアシド、メルカプトアセティ

ック アシド、2-メルカプトニコチン酸、2-メルカプトベンゾイック アシド、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、メルカプトサクシニク酸、N-(2-メルカプトプロピオン) グリシンなどを挙げる  
5 ことができる。

前記(2)の方法における活性水素含有化合物の反応は、前述の方法に従って行うことができる。前記(2')の反応において使用される活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては、例えば、上記活性水素含有化合物のリチウム、ナ  
10 トリウム、カリウム、カルシウム塩等の化合物が挙げられる。活性水素含有化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の反応や、後処理工程の加水分解は、前述の方法に従って行うことができる。前記(2)または(2')の反応(加水分解工程を含む)終了後、反応液を必要に応じてろ過し、ろ液をアセトン等の貧溶媒に滴  
15 下し、樹脂を凝固せしめ、得られる樹脂を乾燥することにより活性水素含有ノルボルネン系重合体を得ることができる。ただし、必要に応じてこれらの工程の一部または全部を省略してもよい。

このようにして得られたノルボルネン系重合体中の有機基の割合(変性率)は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、重合体繰  
20 り返し単位当り、通常0.1~100モル%、好ましくは0.2~50モル%、より好ましくは1~30モル%の範囲であるときに、接着性と流動性が高度にバランスされて好適である。

本発明の有機基含有ノルボルネン系重合体の分子量は、格別制限はされず使用目的に応じて適宜選択されるが、GPCで測定される  
25 ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が、通常1,000~1,000,000であり、好ましくは5,000~500,000

0、より好ましくは10,000~100,000の範囲である。  
有機基含有ノルボルネン系重合体の重量平均分子量(Mw)がこの  
範囲にあるときに、接着性、流動性、機械特性が高度にバランスさ  
れ好適である。有機基含有ノルボルネン系重合体のGPCで測定さ  
5 れるポリスチレン換算の数平均分子量は、好ましくは、前述のとおりである。

本発明の有機基含有ノルボルネン系重合体のガラス転移温度(Tg)は使用目的に応じて適宜選択すればよいが、通常50~300℃、好ましくは100~280℃、特に好ましくは120~250℃の範囲が好適である。Tgがこの範囲にあるときに、接着性、流動性が高度にバランスして好適である。

本発明の有機基含有ノルボルネン系重合体の、温度280℃、荷重2.16kgfにおけるJIS-K-6719により測定したメルトフローレートは、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、通常1~100g/10分、好ましくは5~70g/10分の範囲が好適である。メルトフローレートが高すぎると、重合体溶融時の流動性が低下して、接着剤としての被着体との界面濡れ性が低下し、低すぎると接着剤として重合体のはみ出すなどの不都合が生じる。よって、メルトフローレートが上記範囲にあるときに、接着性に優  
20 れて好適である。

#### 低分子量化合物

本発明は、上記脂環式構造含有重合体に特定の分子量範囲の低分子量化合物を配合することにより、接着性と長期信頼性を高める点に特徴がある。詳細な機構については、現段階では明らかではない  
25 が、低分子量化合物を添加することにより、脂環式構造含有重合体の粘度を低下させ、また、被着体の微細凹凸面に対する樹脂組成物

の濡れ性を向上させて、被着体同士の接着性を向上させているものと推定される。

低分子量化合物の分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算の分子量で 3000～3,000 であり、好ましくは 350～2,000、より好ましくは 350～1,000 の範囲である。配合する低分子量化合物の分子量が過度に小さい場合は、機械的強度、耐熱性、及び長期信頼性に劣り、また、低分子量化合物がブリードアウトしやすくなる。逆に、低分子量化合物の分子量が大きすぎると、樹脂流れ性、  
10 接着性、及び長期信頼性に劣る。

本発明に使用される低分子量化合物は、格別限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどの重合性単量体のオリゴマー；パラフィンオイル、ワックスなどの炭化水素化合物；2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、2-（4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル）-5-〔（ヘキシル）オキシ〕-フェノール、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-〔2-ヒドロキシ-3, 5-ビス（ $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル）フェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、  
20  
25



- 2 - (3, 5 - ジー t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾ  
トリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェ  
ニル) ベンゾトリゾール、2, 5, 7, 8 - テトラメチル - 2 -  
(4', 8', 12' - トリメチルトリデシル) クロマン - 6 - オ  
5 ールなどのフェノール類；トリフェニルホスファイト、ジフェニル  
イソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、ト  
リス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニ  
ル）ホスファイト、トリス（2, 4 - ジー t - ブチルフェニル）ホ  
スファイト、トリス（2 - t - ブチル - 4 - メチルフェニル）ホス  
10 ファイト、トリス（シクロヘキシルフェニル）ホスファイト、トリ  
クレジルフォスフェート、トリキシリルフォスフェート、トリフェ  
ニルフォスフェート、トリエチルフェニルフォスフェート、ジフェ  
ニルクレジルフォスフェート、モノフェニルジクレジルフォスフェ  
ート、ジクレジルモノキシレニルフォスフェート、ジフェニルモノ  
15 キシレニルフォスフェート、モノフェニルジキシレニルフォスフェ  
ート、トリオクチルフォスフェート、2 - [ [2, 4, 8, 10 -  
テトラキス（1, 1 - ジメチルエテル）ジベンゾ [d, f] [1,  
3, 2] ジオキサフォスフェビン 6 - イル] オキシ] - N, N - ビ  
ス [2 - [ [2, 4, 8, 10 - テトラキス（1, 1 - ジメチルエ  
20 チル）ジベンゾ [d, f] [1, 3, 2, ] ジオキサフォスフェビ  
ン - 6 - イル] オキシ] - エチル] エタナミンなどの（亜）リン酸  
エステル類；ソルビタンパルミテート、ソルビタンステアレート、  
ソルビタンベヘネート、ソルビタンステアレート・エチレンオキサ  
イド 2 モル付加物、ソルビタンステアレート・プロピレンオキサ  
イド 3 モル付加物、ソルビトールステアレート、ソルビトールステ  
25 レート・エチレンオキサイド 3 モル付加物、グリセリンジパルミテ

ート、グリセリンジステアレート、グリセリンパルミテート・エチレンオキサイド2モル付加物、ソルビタンステアレートアジペート・エチレンオキサイド3モル付加物、ソルビトールステアレートアジペート・エチレンオキサイド2モル付加物、ジグリセリンパルミテートセバケート・プロピレンオキサイド3モル付加物、ソルビトールパルミテートアジペート・エチレンオキサイド3モル付加物  
5 フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、5, 7-ジ-t-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)  
10 -3H-ベンゾフラン-2-オンなどのエステル類; 3, 3'-チオビスプロピオン酸ジドデシルエステル、3, 3'-チオビスプロピオン酸ジオクタデシルエステル等の(チオ)エーテル類; ケトン類; アルコール類; などが挙げられる。

本発明では、低分子量化合物として、ヒンダート化合物を使用することができる。ヒンダート化合物を配合することにより、接着性と長期信頼性を高めることができる。ヒンダート化合物は、脂環式構造含有重合体との相溶性に優れ、密着性をも改善し、しかもこれを添加することにより、脂環式構造含有重合体の粘度を低下させ、  
15 被着体の微細凹凸面に対する樹脂組成物の濡れ性を向上させて、被着体同士の接着性を向上させているものと推定される。

本発明に使用するヒンダート化合物としては、特に制限はなく、極性基を有し、かつ、該極性基のβ位の炭素原子に水素原子を有さないヒンダート構造を分子内に少なくとも1つ有する有機化合物を用いることができる。ヒンダート構造の極性基としては、例えば、  
25 ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、エステル基、オキシ基などが挙げられ、これらの中でも、ヒドロキシル基やアミノ基が

好ましい。

- ヒンダート化合物の代表例としては、ヒンダート・フェノール化合物、及びヒンダート・アミン化合物が挙げられる。ヒンダート・フェノール化合物の具体例としては、
- 1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、
  - 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、
  - 2, 2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、
  - n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチル・フェニル)プロピオネート、
  - 10 テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、
  - ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
  - 15 トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
  - 1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
  - 2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1, 3, 5-トリアジン、
  - トリス-(3, 5-ジ-tert-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、
  - 2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
  - N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド、
  - 2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、
  - 25 ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸エチル)カルシウム、
  - 3, 5-ジ-tert-ブチ

- ル-4-ヒドロキシベンジル-ホスホネート-ジエチルエステル、  
 テトラキス〔メチレン(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメイト)〕メタン、オクタデシル-3-(3,  
 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン  
 5 酸エステル、ヒンダート・ビスフェノールなどが挙げられる。

- ヒンダート・アミン化合物の具体例としては、ビス(2, 2, 6,  
 6, -テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2,  
 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1〔2  
 -{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニ  
 10 ル)プロピオニルオキシ}エチル〕-4-{3-(3, 5-ジ-tert-  
 ert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}  
 -2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7,  
 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 2, 3-トリアザ  
 スピロ〔4, 5〕ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンジルオキ  
 15 シ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、こはく酸ジメチル  
 -2-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6,  
 6, -テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ〔〔6-(1, 1,  
 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-  
 2, 4-ジイル〕〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリ  
 20 ジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔〔2, 2, 6, 6-テトラメチル  
 -4-ピペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔6-モルホリノー-  
 リアジン-2, 4-ジイル〕〔2, 2, 6, 6-テトラメチル-4  
 -ピペリジル)イミノ〕-ヘキサメチレン〔(2, 2, 6, 6-テ  
 トラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕〕、2-(3, 5-ジ-tert  
 25 ert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロ  
 ン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、

- テトラキシ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1, 2, 3.
- 5 4-ブタンテトラカルボンサンと2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウン
- 10 デカン) ジエタノールとの縮合物、N, N'-ビス(3-アミノプロピル) エチレンジアミン・2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、1, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-メタクリレート、2, 2, 6, 6-
- 15 テトラメチル-4-ピペリジル-メタクリレート、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

- これらの低分子量化合物の中でも、フタル酸ジオクチル、グリセ
- 20 リンジステアレートなどのエステル類、(亜)リン酸エステル類、及びヒンダート化合物が好ましい。低分子量化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上で組み合わせて用いることができる。低分子量化合物の配合量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、脂環式構造含有重合体樹脂100重量部当り、通常、3~50重量部、好
- 25 ましくは4~30重量部、より好ましくは5~15重量部の範囲であるときに、接着性と長期信頼性が高度にバランスされて好適であ

る。低分子量化合物の配合割合が少な過ぎると、長期信頼性が低下する。低分子量化合物の配合割合が過大であると、耐熱性などが低下する。

#### 接着性樹脂組成物

- 5      本発明の接着性樹脂組成物は、脂環式構造含有重合体及び低分子量化合物を必須成分として、所望により、エラストマーや樹脂などのその他のポリマーやその他の配合剤を添加することができる。その他のポリマー及びその他の配合剤の添加量は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

#### 10    <エラストマー>

- エラストマーは、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が40℃以下の重合体であって、通常のゴム質重合体及び熱可塑性エラストマーが含まれる。なお、ブロック共重合したゴム質重合体などでガラス転移温度が2点以上ある場合は、最も低いガラス転移温度が40℃以下であれば本発明のガラス転移温度が40℃以下のゴム質重合体として用
- 15    いることができる。

- エラストマーの例としては、イソプレン・ゴム、その水素添加物；クロロプレンゴム、その水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オ
- 20    レフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体、ジエン共重合体、イソブチレン・イソプレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などのジエン系共重合体、これらのハロゲン化物、ジエン系重合体またはそのハロゲン化物の水素添加物；アクリロニ
- 25    トリル・ブタジエン共重合体、その水素添加物；フッ化ビニリデン・三フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン・六フッ化プロ

- ビレン共重合体、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン・四フッ化エチレン共重合体、プロピレン・四フッ化エチレン共重合体などのフッ素ゴム；ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、アクリルゴム、クロルスルホン化ポリエチレンゴム、エビクロ
- 5 ルヒドリンゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；ノルボルネン系単量体とエチレンまたは $\alpha$ -オレフィンの共重合体、ノルボルネン系単量体とエチレンと $\alpha$ -オレフィンの三元共重合体、ノルボルネン系単量体の開環重合体、ノルボルネン系単量体の開環重合体水素添加物などのノルボルネン系ゴム
- 10 質重合体；乳化重合または溶液重合したスチレン・ブタジエン・ゴム、ハイスチレンゴムなどのランダムまたはブロック・スチレン・ブタジエン系共重合体、これらの水素添加物；スチレン・ブタジエン・スチレン・ゴム、スチレン・イソプレン・スチレン・ゴム、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ゴムなどの芳香族ビ
- 15 ニル系モノマー・共役ジエンのランダム共重合体、これらの水素添加物；スチレン・ブタジエン・スチレン・ゴム、スチレン・イソプレン・スチレン・ゴム、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ゴムなどの芳香族ビニル系モノマー・共役ジエンの直鎖状または放射状ブロック共重合体、それらの水素添加物などのスチレン系
- 20 熱可塑性エラストマーをはじめ、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマー；等のものが挙げられる。
- 25 これらの中でも、芳香族ビニル系モノマーと共役ジエン系モノマーの共重合体、及びその水素添加物が、脂環式構造含有熱可塑性樹

- 脂との分散性が良く、好ましい。芳香族ビニル系モノマーと共役ジエン系モノマーの共重合体は、ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。耐熱性の点から、芳香環以外の部分を水素添加しているものがより好ましい。具体的には、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・ランダム共重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。

<その他のポリマー>

- 10    その他のポリマーとしては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン；
- 15    ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド；ポリカーボネート、ポリイミド、エポキシ樹脂などのその他の樹脂；などが挙げられる。

<その他の配合剤>

- 20    その他の配合剤としては、フィラー、難燃剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、レベリング剤、滑剤などが挙げられる。また、本発明の接着性樹脂組成物の使用時に架橋構造を導入する必要がある場合は、脂環式構造含有重合体の各極性基に適した硬化剤、硬化促進剤、硬化助剤などを適宜配合してもよい。
- 25    フィラーは、特に機械強度（強靱性）の向上と線膨張係数の低減による更なる接着強度の向上を目的として配合できる。フィラーと



しては、無機または有機フィラーを挙げることができる。

無機フィラーとしては、特に限定はないが、例えば、炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、重質ないし微粉化カルシウム、特殊カルシウム系フィラー）、クレー（ケイ酸アルミニウム；霞石閃長石  
5 微粉末、焼成クレー、シラン改質クレー）タルク、シリカ、アルミナ、ケイ藻土、ケイ砂、軽石粉、軽石バルーン、スレート粉、雲母粉、アスベスト（石綿）、アルミナコロイド（アルミナゾル）、アルミナ・ホワイト、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、リトポン、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、グラファイト（黒鉛）、ガラ  
10 ス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、発泡ガラスビーズ、フライアッシュ球、火山ガラス中空体、合成無機中空体、単結晶チタン酸カリ、カーボン繊維、炭素中空球、無煙炭粉末、人造水晶石（クリオライト）、酸化チタン、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドワマイト、チタン酸カリウム、亜硫酸カルシウム、マ  
15 イカ、アスベスト、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維などが挙げられる。

有機フィラーとしては、例えば、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、フッ素繊維、エポ  
20 ナイト粉末、熱硬化性樹脂中空球、サラン中空球、セラック、木粉、コルク粉末、ポリビニルアルコール繊維、セルロースパウダ、木材バルブなどが挙げられる。

フィラーは、特に電子部品同士を接着し且つ電氣的に接合する場合  
25 には、導電性を有していてもよく、以下の如き導電性粒子を好ましく配合することができる。

<導電性粒子>

本発明の接着性樹脂組成物には、導電性粒子（導電性フィラー）を配合することができる。導電粒子の種類については、特に限定されず、基材高分子及び被着体の種類により適宜選択される。

- 導電性粒子としては、例えば、①ニッケル、アルミニウム、銀、  
5 銅、錫、鉛、金、亜鉛、白金、コバルト、及びこれらの合金（例えば、ハンダ）などの金属粒子、②凝集金属粒子、③溶融金属粒子、  
④導電性カーボンブラックやカーボン単繊維などの導電性カーボン系粒子、⑤スチレン系、フェノール系、エポキシ系樹脂粒子あるいはこれらの樹脂粒子とハンダなどの複合粒子にNi、Auなどの金  
10 属メッキ処理をした金属被覆樹脂粒子、⑥ポリウレタン系樹脂などの柔軟性のある樹脂に金属粒子を分散させて複合化した複合樹脂粒子、及び⑦マイクロカプセル型導電性粒子などが挙げられる。

- マイクロカプセル型導電性粒子は、導電性粒子の表面に絶縁性樹脂層が形成されたものであり、例えば、(i) ニッケル、アルミニウム、銀、銅、錫、鉛、金、亜鉛、白金、コバルト、及びこれらの合金（例えば、はんだ）などの金属粒子の表面に絶縁性樹脂を被覆したもの、(ii) 樹脂粒子にNi、Auなどの金属メッキ処理をした金属被覆樹脂粒子の表面に絶縁性樹脂を被覆したもの、(iii) 樹脂と金属粒子とを複合化した複合樹脂粒子の表面に絶縁性樹脂を被覆したものなどを挙げることができる。絶縁性樹脂としては、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とがある。マイクロカプセル型導電性フィラーの製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を採用することができる。具体的には、球形の芯物質樹脂上に導電性の中間層を設け、その上に絶縁性熱可塑性樹脂をコーティングする方法や、球形  
20 の導電性微粒子表面に絶縁性熱可塑性樹脂をコーティングする方法、  
25 プラズマ重合またはプラズマCVD重合により、導電性粒子表面に

熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂の絶縁膜を形成する方法、モノマーを導電性微粒子表面で i n s i t u 重合させてポリマー化し、コーティングする方法などが挙げられる。絶縁性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン樹脂、アクリル／スチレン樹脂、ポリ  
5 リアミド樹脂、ポリウレタン樹脂などの熱可塑性樹脂；エポキシ／アミン系の硬化物、マレイミド／アミン系の硬化物、ジビニルベンゼン重合体などの熱硬化性樹脂などがある。これらの絶縁性樹脂は、チップと基板の熱圧着温度に耐え得る耐熱性を有するものが好ましい。絶縁性樹脂からなる被覆層の厚みは、 $3\text{ }\mu\text{m}$  以下であることが  
10 好ましい。絶縁性樹脂層の膜厚の下限は、製造法にもよるが、通常、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$  程度である。

導電性粒子の形状は、特に限定されないが、球状、粒状または扁平状であることが、加熱加圧により端子間で面接触効果を十分に得上で好ましい。本発明で使用される導電性フィラーの平均粒径  
15 は、使用目的に応じて適宜選択されればよく、 $(\text{長径} + \text{短径}) / 2$  の平均粒径で、通常  $0.1 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは  $5 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$  の範囲である。

これらの導電性粒子は、基材高分子の脂環式構造含有重合体に均一に分散しやすいもの、半導体部品の電極や基板の電極の材料と密  
20 着性に優れるものが好ましい。

これらの導電性粒子は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。導電性粒子の配合割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、脂環式構造含有重合体100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは2～70重量部、より  
25 好ましくは3～50重量部の範囲であるときに、誘電特性、接着性、及び長期信頼性が高度にバランスされて好適である。導電性粒子の

- 配合割合は、多くの場合 5 ～ 30 重量部である。導電性粒子の配合割合が過小であると、端子間接合が不十分となり、特に微細ピッチ化に対応することが困難となる。導電性粒子の配合割合が過大であると、接着力が低下したり、横方向の絶縁性が損なわれるおそれが生じる。

- 電子部品の小型化や高密度実装が進みにつれて、端子間隔が縮小してきており、電極の微細ピッチ化への対応と接続部の高信頼性の確保が求められている。ところが、従来の異方性導電材では、微細ピッチ化への対応を充分に行うことができない。微細ピッチ化の進展により、例えば、ビームリードタイプの半導体チップの場合、ビームリードの幅は 50 ～ 100  $\mu\text{m}$  で、リード間隔も 50 ～ 100  $\mu\text{m}$  程度となっている。このような微細ピッチ化した電子部品に対し、従来の異方性導電材を用いてバンパ接合する場合、バンパ相互間の絶縁性を確保することが困難である。これに対して、本発明の
- 15 接着性樹脂組成物は、基材高分子の誘電特性に優れているため、これらの要求に応えることができる。また、導電性粒子として、マイクロカプセル型導電性粒子などを使用することにより、導電性粒子の高充填が可能となり、これによっても、電極の微細ピッチ化へ対応することができるようになる。

## 20 使用形態

本発明の接着性樹脂組成物の使用形態は、使用目的に応じて適宜選択することができるが、回路基板や電子部品などの微細凹凸面の接着に用いる場合は、ワニスやシートの形状で用いるのが好適である。

- 25 本発明のワニスは、前記接着性樹脂組成物または有機基含有ノルボルネン系重合体を有機溶媒に溶解または分散させて調製される。

有機溶媒としては、成分を溶解または分散させるものであれば格別な限定はないが、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；メチルエチルケトン、2-ペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；エーテル類；アルコール類；等が挙げられる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ

5 用いることができる。有機溶媒の使用量は、脂環式構造含有重合体及び低分子量化合物、必要に応じて含有されるその他の成分を、均一に溶解ないしは分散するに足りる量比であればよいが、通常、固形分濃度が1～80重量%、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～50重量%になる範囲で用いられる。

本発明のシートは、前記接着性樹脂組成物または有機基含有ノルボルネン系重合体をシート状に成形して得ることができる。シート

15 の成形方法としては、常法に従えばよく、例えば、上記本発明のワニスを鏡面処理した金属板や樹脂製のキャリアフィルム等の平滑面に塗布した後溶媒を乾燥させる方法、あるいは、前記本発明の接着性樹脂組成物または有機基含有ノルボルネン系重合体をTダイから

20 熔融押出する方法などが選択される。本発明のシートの厚みは、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常1～1,000 $\mu$ m、好ましくは5～500 $\mu$ m、より好ましくは10～100 $\mu$ mの範囲であるときに、接着性と長期信頼性が高度にバランスされ、好適である。

## 25 接着方法

本発明の接着性樹脂組成物、有機基含有ノルボルネン系重合体、

ワニス、及びシートは、接着性に優れ、かつ長期信頼性にも優れるので、多機種の接着用途に使用できる。被着体同士を接着する方法としては、例えば、（１）本発明のワニスを一方の被着体に塗布した後、溶剤を乾燥させて接着性樹脂層を形成し、次いで、該接着性樹脂層に他方の被着体を加熱圧着させる方法、（２）一方の被着体上に本発明のシートを積層し、その上に他方の被着体を設置した後に、加熱圧着させる方法などが挙げられる。

被着体としては、格別限定されるものではないが、被着体が表面に微細な凹凸面を有する配線基板や電子部品などであるときに、本発明の改良効果が顕著に表れて好適である。表面に微細凹凸面を有する配線基板や電子部品等としては、例えば、有機材料や無機材料の基板上に金属導体の配線や電極などが形成されている配線基板（例えば、多層配線基板、高密度実装基板、フレキシブルプリント基板などのプリント配線板、シリコンウェハ基板、セラミック基板）、中央演算処理装置（CPU）、半導体メモリ（DRAM）などのICチップや、LSIチップなどの半導体素子、ボールグリッドアレイ（BGA）、チップサイズパッケージ（CSP）などの半導体パッケージなどが挙げられる。

本発明の接着性樹脂組成物及び有機基含有ノルボルネン系重合体は、エレクトロニクス実装技術において、接着性樹脂材料として使用することができる。本発明の接着性樹脂組成物は、例えば、電子部品の回路基板への接着・接合、電子部品の封止や絶縁、基板間の接続、層間絶縁膜、電子部品の搬送などの分野に好適に適用することができる。

### 実施例

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の〔部〕及び〔%〕は、特に断りのない限り、それぞれ重量基準である。物性の測定法及び評

5 価法は、以下の通りである。

(1) ガラス転移温度は、DSC法により測定した。

(2) 分子量は、特に記載しない限り、クロロホルムまたはトルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算値として測定した。

10 (3) 主鎖の水素添加率及びポリマーの変性率は、それぞれ  $^1\text{H-NMR}$  により測定した。

(4) 1 MHz における誘電率及び誘電正接は、JIS-C-6481 に準じて測定した。

(5) 接着強度は、接着性樹脂組成物を短冊状の厚さ 0.8 mm の  
15 ガラスエポキシ基板 (FR-4) とシリコンウェハにて挟み込み、  
200℃の熱プレスで圧着した。接着面積は、10×10 mm である。このサンプルの剪断強度を引張試験機によって測定し、接着強度として。接着力は、以下の基準で評価した。

◎: 50 kgf/cm<sup>2</sup> 超過、

20 ○: 20 kgf/cm<sup>2</sup> 超過、50 kgf/cm<sup>2</sup> 以下、

△: 10 kgf/cm<sup>2</sup> 超過、20 kgf/cm<sup>2</sup> 以下、

×: 10 kgf/cm<sup>2</sup> 未満。

(6) 耐熱性

接着性樹脂組成物のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を測定し、以下の基  
25 準で耐熱性を評価した。

◎: 125℃ 超過、

○：115℃超過、125℃以下、

△：105℃超過、115℃以下、

×：105℃以下。

- (7) 温度サイクル試験(TCT)は、前述のガラスエポキシ基板
- 5 に接着性樹脂組成物を介して半導体チップを加熱圧着してサンプルを調整した後、「-30℃(15分間)→室温(5分間)→130℃(15分間)→室温(5分間)」の温度サイクルを1サイクルとし、これを繰り返すことで温度衝撃を加え、不良発生(剥離)の有無を調べ、以下の基準で評価した。ただし、ヒンダート化合物を
- 10 配合した場合には、「-30℃(15分間)→室温(5分間)→135℃(15分間)→室温(5分間)」の温度サイクルを1サイクルとし、条件をさらに厳しくした。

◎：500回以上不良の発生が観察されないもの、

○：300回以上500回未満で不良が観察されたもの、

- 15 △：100回以上300回未満で不良が観察されたもの、

×：100回未満で不良が観察されたもの。

(8) 高温高湿試験は、前記と同様にして調製したサンプルを用いて、湿度100%、110℃の環境下に一定時間(HR)放置し、不良発生(剥離)の有無を調べ、以下の基準で評価した。

- 20 ◎：250HR以上不良の発生が観察されない、

○：150HR以上250HR未満で不良の発生が観察された、

△：100HR以上150HR未満で不良の発生が観察された、

×：100HR未満で不良の発生が観察された。

- ただし、ヒンダート化合物を配合した場合には、以下のように評価基準を厳しくした。
- 25

◎：300HR以上不良の発生が観察されない、



○：200HR以上300HR未満で不良の発生が観察された、

△：100HR以上200HR未満で不良の発生が観察された、

×：100HR未満で不良の発生が観察された。

(9) メルトフローレートは、JIS-K-6719 (温度 28  
5 0℃、荷重 2.16 kgf における 10 分間の溶出質量) に従って  
測定した。

(10) 有機基含有ノルボルネン系重合体を用いた場合の接着強度  
は、以下に示す方法に従って測定した。

各実施例で得られたノルボルネン系重合体を有機溶媒に溶解させ  
10 てワニスを調製した後、キャスト製膜法によりフィルム化 (厚さ 5  
0  $\mu\text{m}$ ) し、これを縦幅 1 cm、横幅 1 cm の範囲にカットした。  
厚さ 0.8 cm、縦幅 8 cm、横幅 1 cm の市販ガラスエポキシ樹脂  
脂基板 (ANSI 規格: FR-4)、及び厚さ 0.5 mm、縦幅 8  
cm、横幅 1 cm の微細配線が形成されたシリコンウエハをそれぞ  
15 れ 2 枚ずつ用意し、2 枚のガラスエポキシ樹脂基板または 2 枚のシ  
リコンウエハの端部 (縦 1 cm、横 1 cm の範囲) でカットしたフ  
ィルムを挟み込み 250℃、30 kg/cm<sup>2</sup> で熱プレスにより加  
熱溶融圧着することによりサンプルを作成した。該サンプルの引張  
試験により得られる剥離強度を接着強度とした。

#### 20 [合成例 1]

六塩化タングステン、トリイソブチルアルミニウム、イソブチル  
アルコールからなる重合触媒系を用い、公知の方法により 8-エチ  
ルテトラシクロ [4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0] -3-ドデセン

(以下、ETD と略す) を重合した後、得られた開環重合体をニッ  
25 ケルアセチルアセトナートとトリイソブチルアルミニウムからなる  
水素添加触媒を用いて公知の方法により水素化反応を行い、開環重

合体水素添加重合体を得た。得られた重合体 100 部に対して、無水マレイン酸 8 部、ジクミルペルオキシド 4 部、tert-ブチルベンゼン 300 部を混合し、オートクレーブ中にて 135℃、4 時間反応を行った後、反応液を上記と同様にして凝固、乾燥し、無水マレイン酸変性ポリマー (A) を得た。物性を表 1 に示した。

[合成例 2]

無水マレイン酸 8 部を 2 部に、ジクミルペルオキシド 4 部を 1 部に、それぞれ変えたこと以外は、合成例 1 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマーを得た。得られた重合体 100 部に対して、イソプロピルアルコール 3 部を添加し 135℃で 1 時間分解反応を行い、マレイン酸ハーフエステル変性ポリマー (B) を得た。物性を表 1 に示した。

[合成例 3]

無水マレイン酸をアリルアルコールに代えたこと以外は、合成例 1 と同様にしてアリルアルコール変性ポリマー (C) を得た。物性を表 1 に示した。

[合成例 4]

無水マレイン酸 8 部をアリルグリシジルエーテル 10 部に代えたこと以外は、合成例 1 と同様にして、エポキシ変性ポリマー (D) を得た。物性を表 1 に示した。

[合成例 5]

合成例 4 と同様にしてエポキシ変性ポリマーを合成し、得られた重合体 100 部に対してアンモニア 3 部を添加して 135℃で 1 時間分解反応を行い、アルコール変性ポリマー (E) を得た。物性を表 1 に示した。

[合成例 6]

テトラシクロ [4. 4. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>. 0] - 3 - ドデセン (以下、TCDと略す) とエチレンを公知の方法により付加共重合して得た付加共重合体 (TCD/エチレン = 38/62 モル%) を用いたこと以外は、合成例 2 と同様にしてマレイン酸ハーフエステル変性ポリマー (F) を得た。それぞれの物性を表 1 に示した。

[合成例 7]

特開平 7 - 258318 号公報に記載されている Li 系リビングアニオン重合触媒 [n-BuLi / テトラメチレンジアミン (TMEDA : リビングアニオン安定化剤) = 1 / 1 (モル比)] を用いて 1, 3 - シクロヘキサジエン (C-HD) を重合して 1, 4 - 付加重合体を調製し、次いで、該重合体を水素添加して水素化重合体を得た。この重合体を用いたこと以外は、合成例 2 と同様にしてマレイン酸ハーフエステル変性ポリマー (G) を得た。物性を表 1 に示した。

[合成例 8]

無水マレイン酸をアクリルアミドに代えたこと以外は、合成例 1 と同様にしてアミド変性ポリマー (H) を得た。物性を表 1 に示した。

表 1

	ポリマー	重合方式	水添率 (%)	Tg (°C)	水添後分子量		変性基	変性率 (%)	Tg (°C)	変性後分子量		吸水率 (%)	誘電率 $\epsilon$	誘電正接 $\tan \delta$	制御番号 No.
					$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$				$M_n \times 10^4$	$M_w \times 10^4$				
合成例 1	ETD	開環重合	$\geq 99$	140	2.21	3.94	無水マレイン酸	11	150	2.22	4.20	0.01	2.34	0.0010	A
合成例 2	ETD	開環重合	$\geq 99$	140	2.21	3.94	マレイン酸ハーフエステル	2	148	1.76	3.66	0.01	2.38	0.0005	B
合成例 3	ETD	開環重合	$\geq 99$	140	2.21	3.94	マレイン酸ハーフエステル	8	135	1.44	3.74	0.01	2.38	0.0010	C
合成例 4	ETD	開環重合	$\geq 99$	140	2.21	3.94	マレイン酸ハーフエステル	7	141	2.11	4.13	0.02	2.38	0.0010	D
合成例 5	ETD	開環重合	$\geq 99$	140	2.21	3.94	マレイン酸ハーフエステル	8	142	1.44	3.74	0.01	2.41	0.0010	E
合成例 6	TCD/マレイン酸 (*1)	付加重合	—	135	1.52	3.56	マレイン酸ハーフエステル	2	140	1.42	3.41	0.03	2.37	0.0005	F
合成例 7	C-HD	付加重合	$\geq 99$	219	5.34	7.80	マレイン酸ハーフエステル	2	225	1.68	2.79	0.03	2.40	0.0007	G
合成例 8	ETD	開環重合	$\geq 99$	140	2.21	3.94	マレイン酸ハーフエステル	10	131	1.45	3.88	0.12	2.65	0.0008	H

(脚注)

(\* 1) TCD/エチレン=38/62 (モル%)

(\* 2) エポキシ基を分解してアルコール変性としたポリマー。

[実施例 1]

- 5 合成例 1 で得られたポリマー (A) 100 部に対して、表 2 に示した配合比でフタル酸ジオクチル (低分子量化合物) を添加し、次いで、樹脂成分量が 30% となるようにキシレンに溶解した。この溶液を用いて、厚さ 125  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にドクターブレードによって、厚さ 200~300  $\mu\text{m}$  に塗工し、160℃で1時間、窒素中で乾燥させて厚さ 50~70  $\mu\text{m}$  のシートを形成した。得られたシート PET フィルムから剥してガラスエポキシ基板上に置き、その上にシリコンを基体とする半導体部品 (125  $\mu\text{m}$  ピッチ、360 ピン) を載せ、200℃で30秒間加熱、圧着して接着した。このようにして得られた
- 10 サンプルを用いて、初期の接着力と耐熱性、温度サイクル試験 (TCT)、高温高湿試験における不良発生の有無を調査した。評価結果を表 2 に示したが、このサンプルは、優れた結果を示した。また、接着性樹脂層からの低分子量化合物の溶出は、観察されなかった。

[実施例 2~13]

- 20 表 2 に示す低分子量化合物を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてサンプルを作成し、評価した。結果を表 2 に示す。なお、これらの実施例において、接着性樹脂層からの低分子量化合物の溶出は、観察されなかった。

[実施例 14]

- 25 実施例 2 で用いたポリマーと低分子量化合物のキシレン溶液を、直接ガラスエポキシ基板上に塗布し、160℃で1時間、窒素中で

乾燥させた。その上にシリコンを基体とする半導体部品（125  $\mu$ mピッチ、360ピン）を載せ、実施例1～13と同様にして加熱圧着し、各試験を行った。実施例2と同様に優れた結果を示した。また、接着性樹脂層からの低分子量成分の溶出は、観察されなかった。

[実施例15]

実施例6で用いたポリマーと低分子量化合物のキシレン溶液を用いたこと以外は、実施例14と同様にして各試験を行った。実施例6と同様に優れた結果を示した。また、接着性樹脂層からの低分子量成分の溶出は、観察されなかった。

[実施例16]

ポリマー（A）の代わりに合成例8で得たアクリルアミド変性ポリマー（H）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして各試験を行った。接着力及び耐熱性は優れていたが、温度サイクル試験（TC T）及び高温高湿試験の結果は、やや不満足なものであった。

[比較例1]

フタル酸ジオクチル1代わりにフタル酸ジメチルを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作成し、評価した。結果を表2に示す。接着力の低下が著しく、耐熱性も不満足で、しかも接着性樹脂層からの低分子量成分の溶出が観察され、信頼性が低下しているのが確認された。

[比較例2]

フタル酸ジオクチル10部の代わりにトリエチルホスフェートを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作成し、評価した。結果を表2に示す。諸物性の低下が著しく、しかも接着性樹脂層からの低分子量成分の溶出が観察され、信頼性が低下している

のが確認された。

〔比較例 3〕

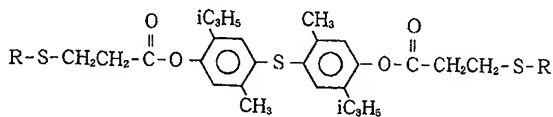
フタル酸ジオクチル 10 部の代わりに三井ハイワックス 4052  
E（三井石油化学製、分子量 3,200、酸価 20 KOH mg /  
5 g）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてサンプルを作成し、  
評価した。結果を表 2 に示す。耐熱性以外の諸物性の低下が著しく、  
信頼性が低下しているのが確認された。

表 2

	ポリマー (部)	配合剤		接合 形態	試験結果			
		種 類 (wt%)	分子重 (Mn)		接着力	耐熱性	TCT	高温 高湿
実施例 1	A (100)	7#酸ジメチル	(10)	シート	○	◎	○	○
実施例 2	A (100)	7#酸ジメチル	(10)	シート	○	◎	○	○
実施例 3	A (100)	A0-23 (*1)	(10)	シート	○	◎	○	○
実施例 4	A (100)	552A (*2)	(10)	シート	○	◎	○	○
実施例 5	B (100)	7#酸ジメチル	(10)	シート	◎	◎	◎	◎
実施例 6	B (100)	7#酸ジメチル	(10)	シート	◎	◎	◎	◎
実施例 7	B (100)	A0-23	(10)	シート	◎	◎	◎	◎
実施例 8	B (100)	552A	(10)	シート	◎	◎	◎	◎
実施例 9	C (100)	A0-23	(10)	シート	○	◎	○	○
実施例 10	D (100)	A0-23	(10)	シート	◎	◎	◎	◎
実施例 11	E (100)	A0-23	(10)	シート	○	◎	○	○
実施例 12	F (100)	A0-23	(10)	シート	◎	◎	◎	◎
実施例 13	G (100)	A0-23	(10)	シート	◎	◎	◎	◎
実施例 14	A (100)	7#酸ジメチル	(10)	塗布	○	◎	○	○
実施例 15	B (100)	7#酸ジメチル	(10)	塗布	◎	◎	◎	◎
比較例 1	A (100)	7#酸ジメチル	(10)	シート	○	◎	△	△
比較例 2	A (100)	トリメチルエー	(10)	シート	△	×	△	△
比較例 3	A (100)	酸変性7#酸	(10)	シート	×	×	×	×

(脚注)

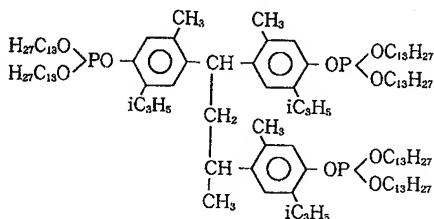
(\* 1) AO-23 : 旭電化工業社製





(R = C<sub>12</sub>~C<sub>14</sub> のアルキル基、Mw = 約 900)

(\* 2) 552A: 旭電化工業社製



[実施例 17~31]

- 5 合成例 1~8 で得られたポリマー (A) ~ (H) 100 部に対し、表 3 に示した配合比でヒンダート化合物を添加し、次いで、樹脂成分量が 30% となるようにキシレンに溶解した。この溶液を用いて、厚さ 125  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にドクターブレードによって、厚さ 200~300  $\mu$ m に
- 10 塗工し、160℃で 1 時間、窒素中で乾燥させて厚さ 50~70  $\mu$ m のシートを形成した。

得られたシートを PET フィルムから剥してガラスエポキシ基板上に置き、その上にシリコンを基体とする半導体部品 (125  $\mu$ m ピッチ、360 ピン) を載せ、200℃で 30 秒間加熱、加熱圧着

15 して接着した。このようにして得られたサンプルを用いて、初期の接着力と耐熱性、温度サイクル試験 (TCT)、高温高湿試験における不良発生の有無を調査した。評価結果を表 3 に示したが、このサンプルは、優れた結果を示した。また、接着性樹脂層からのヒンダート化合物の溶出は、観察されなかった。

20 [実施例 32]

実施例 17 で用いたポリマーとヒンダート化合物のキシレン溶液

を、直接ガラスエポキシ基板上に塗布し、160℃で1時間、窒素  
中で乾燥させた。その上にシリコンを基体とする半導体部品（12  
5  $\mu$ mピッチ、360ピン）を載せ、実施例17～31と同様にして  
加熱圧着し、各試験を行った。実施例17～31と同様に優れた  
5 結果を示した。また、接着性樹脂層からのヒンダート化合物の溶出  
は、観察されなかった。

〔実施例33〕

実施例21で用いたポリマーとヒンダート化合物のキシレン溶液  
を用いたこと以外は、実施例32と同様にして各試験を行った。実  
10 施例17～31と同様に優れた結果を示した。また、接着性樹脂層  
からのヒンダート化合物の溶出は、観察されなかった。

〔比較例4〕

ヒンダート化合物のIRGANOX 245の配合割合を10部か  
ら1部に代える以外は、実施例17と同様にしてサンプルを作成し、  
15 評価した。結果を表3に示す。物性の低下が著しく、信頼性が低下  
しているのが確認された。

〔比較例5〕

ヒンダート化合物のTINUVIN 756の配合割合を10部か  
ら1部に代える以外は、実施例19と同様にしてサンプルを作成し、  
20 評価した。結果を表3に示す。物性の低下が著しく、信頼性が低下  
しているのが確認された。

〔比較例6〕

ヒンダート化合物のIRGANOX 245の配合割合を10部か  
ら1部に代える以外は、実施例22と同様にしてサンプルを作成し、  
25 評価した。結果を表3に示す。物性の低下が著しく、信頼性が低下  
しているのが確認された。

表 3

	ポリマー (部)	配合剤		接着 形態	試験結果			
		(wt%)	(Mn)		接着力	耐熱性	TCT	PCT
実 施 例	17	A(100)	IRGANOX245(10)	587	シート	○	◎	○
	18	A(100)	IRGANOX3114(10)	1178	シート	○	◎	○
	19	A(100)	TINUVIN765(10)	509	シート	○	◎	○
	20	A(100)	TINUVIN144(10)	685	シート	○	◎	○
	21	B(100)	IRGANOX245( 5)	587	シート	○	◎	○
	22	B(100)	IRGANOX245(10)	587	シート	◎	◎	◎
	23	B(100)	IRGANOX3114(10)	1178	シート	◎	◎	◎
	24	B(100)	TINUVIN765(10)	509	シート	◎	◎	◎
	25	B(100)	TINUVIN144(10)	685	シート	◎	◎	◎
	26	C(100)	IRGANOX245(10)	587	シート	◎	◎	◎
	27	D(100)	IRGANOX245(10)	587	シート	○	◎	○
	28	E(100)	IRGANOX245(10)	587	シート	◎	◎	◎
	29	F(100)	IRGANOX245(10)	587	シート	◎	◎	◎
	30	G(100)	IRGANOX245(10)	587	シート	◎	◎	◎
	31	H(100)	IRGANOX245(10)	587	シート	○	◎	△
比 較 例	32	A(100)	グリセリンステアレート(10)	433	塗布	○	◎	○
	33	B(100)	グリセリンステアレート(10)	433	塗布	◎	◎	◎
	4	A(100)	IRGANOX245( 1)	587	シート	○	◎	×
比 較 例	5	A(100)	TINUVIN765( 1)	509	シート	○	◎	×
	6	B(100)	IRGANOX245( 1)	587	シート	○	◎	△

(脚注)

(1) IRGANOX245: トリエチレングリコール-ビス〔3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート]

(2) IRGANOX3114: トリス(3,5-ジ-tert-

ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート

(3) TINUVIN 765 : ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタ  
メチル-4-ピペリニジル) セバケート

(4) TINUVIN 144 : 2-(3, 5-ジ-tert-ブチ  
ル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス (1,  
2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリニジル)

[合成例 9]

従来公知のテグラー系触媒を用いて重合して得られた 8-エチ  
ルテトラシクロ [4. 4. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>. 0] -ドデカ-3-エ  
10 ンの開環重合体水素添加物 (水添率 = 99. 91%,  $M_w = 43$ ,  
400,  $M_w/M_n = 2.15$ ) 100 重量部を t-ブチルベンゼ  
ン 900 重量部に溶解し、この溶液に、該重合体の繰返し単位当  
たり 0. 03 モル部のジクミルペルオキシド及び 0. 3 モル部の無  
水マレイン酸を加え、130℃で 4 時間反応させた。反応後の溶液  
15 を過剰量のアセトンに滴下することにより変性重合体を析出させ、  
これをろ取し、過剰量のアセトンで洗浄した後、100℃で 48 時  
間真空乾燥した。得られた変性重合体は 95 重量部であった。該変  
性重合体の GPC 測定 (測定溶媒: トルエン) を行ったところ、 $M_w = 43$ , 100,  $M_w/M_n = 4.10$  であった。該変性重合体  
20 の IR 測定の結果、環状無水カルボン酸のカルボニル結合 ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) の存在を確認した。該変性重合体の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 室温) 測定の結果、 $\delta 2.5-3.3\text{ ppm}$  に無水マレイ  
ン酸由来のピークが確認された。全体の積分比から判断して、変性  
率は 20. 2 モル%であった。該変性重合体は 143℃のガラス転  
25 移温度を示した。

[合成例 10]

合成例 9 において、ジクミルペルオキシド及び無水マレイン酸の使用量をそれぞれ 0.02 モル部、0.1 モル部とした以外は同様な操作を行った。得られた変性重合体は 92 重量部であった。該変性重合体の GPC 測定を行ったところ、 $M_w = 4,4800$ 、 $M_w$   
5 /  $M_n = 2.48$  であった。該変性重合体の  $^1\text{H-NMR}$  (CDC 13、室温)における全体の積分比から判断して、変性率は 3.3 モル%であった。

[合成例 11]

合成例 10 において、8-エチルテトラシクロ [4.4.1<sup>2,5</sup>.  
10 1<sup>7,10</sup>.0] -ドデカ-3-エンの開環型重合体水素添加物のかわりに、8-エチルテトラシクロ [4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0] -ドデカ-3-エン及びジシクロペンタジエンの開環共重合体水素添加物 (水添率 = 99.89%、共重合比 7:3、 $M_w = 41,100$ 、 $M_w/M_n = 2.78$ ) を用いた以外は、同様な操作を行った。  
15 得られた変性共重合体は 98 重量部であった。該変性共重合体の GPC 測定を行ったところ、 $M_w = 51,000$ 、 $M_w/M_n = 3.21$  であった。該変性共重合体の  $^1\text{H-NMR}$  (CDC 13、室温)における全体の積分比から判断して、変性率は 3.9 モル%であった。

20 [合成例 12]

合成例 10 において、8-エチルテトラシクロ [4.4.1<sup>2,5</sup>.  
1<sup>7,10</sup>.0] -ドデカ-3-エンの開環重合体のかわりに、8-エチルテトラシクロ [4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0] -ドデカ-3-エン及びジシクロペンタジエンの開環共重合体水素添加物 (水添率  
25 99.88%、共重合比 5:5、 $M_w = 39,100$ 、 $M_w/M_n = 3.01$ ) を用いた以外は同様な操作を行った。得られた変性共

重合体は 99 重量部であった。該変性共重合体の GPC 測定を行ったところ、 $M_w = 49,100$ 、 $M_w/M_n = 3.20$ であった。

該変性共重合体の  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>、室温)における全体の積分比から判断して、変性率は 3.1 モル%であった。

5 [合成例 13]

合成例 10 において、8-エチルテトラシクロ [4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0] -ドデカ-3-エンの開環重合体のかわりに、8-エチルテトラシクロ [4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0] -ドデカ-3-エン及びジシクロペンタジエンの開環共重合体水素添加物 (水添率

10 99.91%、共重合比 3:7、 $M_w = 35900$ 、 $M_w/M_n = 2.99$ ) を用いた以外は同様な操作を行った。得られた変性共重合体は 91 重量部であった。該変性共重合体の GPC 測定を行ったところ、 $M_w = 40,500$ 、 $M_w/M_n = 2.92$ であった。該変性共重合体の  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>、室温)における全体の  
15 積分比から判断して、変性率は 2.9 モル%であった。

[合成例 14]

従来公知のパナジウム系触媒を用いて重合して得られたテトラシクロ [4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0] -ドデカ-3-エン (TCD) とエチレンとの付加共重合体 (共重合比: TCD/エチレン =  
20 29/71、 $M_w = 38,500$ 、 $M_w/M_n = 2.11$ ) 100 重量部を用いる以外は合成例 9 と同様の方法により、変性共重合体 87 重量部を得た。該変性共重合体の GPC 測定 (測定溶媒: THF) を行ったところ、 $M_w = 41,000$ 、 $M_w/M_n = 2.87$ であった。該変性共重合体の IR 測定の結果、環状無水カルボン酸  
25 のカルボニル結合 ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) の存在を確認した。該変性共重合体の  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>、室温) 測定の結果、 $\delta 2.5$

ー 3. 3 ppm に無水マレイン酸由来のピークが確認された。全体の積分比から判断して、変性率は 20. 2 モル% であった。該変性共重合体は 111℃ の軟化温度を示した。

[実施例 34]

- 5 合成例 9 で得られた無水マレイン酸ノルボルネン系重合体 100 重量部を THF 900 重量部に溶解し、メタノール 15 重量部を加え、50℃ で 5 時間反応させた。この溶液を過剰量のアセトンに注ぎ重合体を析出させこれをろ取り、過剰量のアセトンで洗浄した後 100℃ で 24 時間真空乾燥した。得られた重合体は 84 重量部であ
- 10 った。該重合体の IR 測定の結果、カルボメトキシ基 ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $1052\text{ cm}^{-1}$ ) とカルボキシ基 ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ,  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) の存在を確認した。該重合体の  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 室温) 測定を行い、カルボメトキシ基 ( $\delta$  3. 4 ppm) 及びカルボキシ基 ( $\delta$  12. 5 ppm を中心としたブロード) の
- 15 ピークが強度 3 : 1 の比で存在することを確認した。さらに全体の積分比から判断して、無水マレイン酸部位のほぼ 100% がカルボメトキシ基およびカルボキシ基へと変換された。該重合体のガラス転移温度は 142℃ であった。得られた重合体 25 重量部をトル
- 20 エン 75 重量部に溶解させてワニスを調製した後、キャスト製膜法により厚さ 50  $\mu\text{m}$  のシートを作成し、前記 (評価方法) に記載の条件にて接着強度を評価した結果、接着強度は 63 kg/cm<sup>2</sup> を示した。

[実施例 35]

- 実施例 34 において、合成例 9 で得られた無水マレイン酸ノルボルネン系重合体のかわりに、合成例 10 で得られた無水マレイン酸
- 25 ノルボルネン系重合体 100 重量部を用い、溶媒を *t*-ブチルベン

ゼン 900 重量部、メタノールを 2.5 重量部とした以外は同様な操作を行った。得られた重合体は 96 重量部であった。該重合体の IR 測定の結果、カルボメトキシ基 ( $1740\text{ cm}^{-1}$ 、 $1152\text{ cm}^{-1}$ ) とカルボキシ基 ( $1725\text{ cm}^{-1}$ 、 $3200\text{ cm}^{-1}$ ) の存在を確認した。該重合体の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、室温) 測定の結果、カルボメトキシ基 ( $\delta 3.4\text{ ppm}$ ) 及びカルボキシ基 ( $\delta 11.8\text{ ppm}$  を中心としたブロード) のピークが強度 3 : 1 の比で存在し、さらに全体の積分比から判断して、無水マレイン酸部位のほぼ 100 % がカルボメトキシ基およびカルボキシ基へと変換されたことを確認した。該重合体のガラス転移温度は  $143^\circ\text{C}$  であり、該重合体を用いて実施例 34 と同様に測定した接着強度は  $68\text{ kg/cm}^2$  を示した。

[実施例 36]

実施例 35 において、合成例 10 で得られた無水マレイン酸ノルボルネン系重合体のかわりに、合成例 11 で得られた無水マレイン酸変性ノルボルネン系共重合体 100 重量部を用いた以外は同様な操作を行った。得られた共重合体は 93 重量部であった。該共重合体のガラス転移温度は  $122^\circ\text{C}$  であり、該重合体を用いて実施例 34 と同様に測定した接着強度は  $62\text{ kg/cm}^2$  を示した。

[実施例 37]

実施例 35 において、合成例 10 で得られた無水マレイン酸ノルボルネン系重合体のかわりに、合成例 12 で得られた無水マレイン酸変性ノルボルネン系共重合体 100 重量部を用いた以外は同様な操作を行った。得られた共重合体は 97 重量部であった。該共重合体のガラス転移温度は  $109^\circ\text{C}$  であり、該重合体を用いて実施例 34 と同様に測定した接着強度は  $66\text{ kg/cm}^2$  を示した。



## [実施例 38]

実施例 35 において、合成例 10 で得られた無水マレイン酸ノルボルネン系重合体のかわりに、合成例 13 で得られた無水マレイン酸変性ノルボルネン系共重合体 100 重量部を用いた以外は同様な操作を行った。得られた共重合体は 99 重量部であった。該共重合体のガラス転移温度は 90℃であり、該重合体を用いて実施例 34 と同様に測定した接着強度は 69 kg/cm<sup>2</sup>を示した。

## [実施例 39]

実施例 35 において、メタノールのかわりに種々のアルコール類を用いて同様な操作を行った。結果を表 4 に示す。

表 4

実施例	アルコール	使用量 重量部	反応率 %	ガラス転移 温度 ℃	接着強度 (I 級) kg/cm <sup>2</sup>	接着強度 (II 級) kg/cm <sup>2</sup>
39						
39-1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	4	99	143	62	50
39-2	i-PrOH	6	92	145	86	88
39-3	n-PrOH	6	95	142	79	75
39-4	n-BuOH	7	95	150	80	75
39-5	sec-BuOH	7	93	149	90	92
39-6	t-BuOH	7	約 80	142	95	96
39-7	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	5	90	140	40	50
39-8	Geraniol	13	79	139	62	66
39-9	PhOH	8	65	140	81	79
39-10	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )(OH)	9	70	144	89	85

## [実施例 40]

実施例 35 において、メタノールのかわりに種々のアミン類を用いて同様な操作を行った。結果を表 5 に示す。

表 5

実施例	アミン	使用量 重量部	反応率 %	ガラス転移 温度 ℃	接着強度 (15分) kg/cm <sup>2</sup>	接着強度 (24分) kg/cm <sup>2</sup>
40						
40-1	Et <sub>2</sub> NH	6	98	142	68	71
40-2	Et <sub>2</sub> NH	12	99	143	96	91
40-3	i-PrNH <sub>2</sub>	5	92	143	85	90
40-4	(i-Pr) <sub>2</sub> NH	8.6	91	150	98	90
40-5	n-PrNH <sub>2</sub>	5	95	144	80	75
40-6	n-BuNH <sub>2</sub>	6	95	139	92	98
40-7	Pyrrolidine	6	99	140	100	101
40-8	Pypelidine	7.2	99	150	110	99
40-9	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	5	90	144	90	85
40-10	(H <sub>2</sub> CCHCH <sub>2</sub> )NH <sub>2</sub>	8.3	65	141	90	90
40-11	PhNH <sub>2</sub>	8	69	148	44	52
40-12	PhNH <sub>2</sub>	16	85	148	79	81

## [実施例 41]

実施例 35 において、メタノールのかわりに p-アミノ安息香酸 11 重量部を用いた以外は同様な操作を行った。得られた重合体は 5 95 重量部であった。該重合体の IR 測定の結果、アミド基 (3250 cm<sup>-1</sup>、1690 cm<sup>-1</sup>、1400 cm<sup>-1</sup>) とカルボキシル基 (1724 cm<sup>-1</sup>、3250 cm<sup>-1</sup>) の存在を確認した。該重合体の <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、室温) 測定の結果、フェニル基の存在を確認した (δ 7.6-8.1 ppm)。さらに全体の積分比から判断して、元重合体の無水マレイン酸部位のほぼ 100% がアミド基およびカルボキシル基へと変換されたことを確認した。該重合体のガラス転移温度は 150℃ であり、該重合体を用いて実施例 34 と同様に測定した接着強度は 150 kg/cm<sup>2</sup> 以上 (基材破

壊)を示した。

[実施例42]

実施例41において、合成例10で得られた無水マレイン酸変性  
ノルボルネン系共重合体のかわりに、合成例14で得られた無水マ  
5 レイン酸変性ノルボルネン系共重合体100重量部を用いた以外は  
同様な操作を行った。得られた共重合体は92重量部であった。該  
共重合体の<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>、室温)測定の結果、フェニ  
ル基の存在を確認した( $\delta$ 7.6-8.2ppm)。さらに全体の  
積分比から判断して、元の共重合体の無水マレイン酸部位のほぼ1  
10 00%がアミド基およびカルボキシル基へと変換されたことを確認  
した。該共重合体軟化温度は120℃であり、該重合体を用いて実  
施例34と同様に測定した接着強度は150kg/cm<sup>2</sup>以上(基  
材破壊)を示した。

[比較例7]

15 特開平6-100744号公報の実施例に記載されている方法に  
準じて、合成例8、11、12、13で使用した開環重合体水素添  
加物及び合成例14で使用した付加共重合体のそれぞれ3.6kg  
を2-ヒドロキシエチルアクリレートで変性したものについてそれ  
ぞれ接着強度を測定した。各重合体には、2-ヒドロキシエチルア  
20 クリレート〔和光純薬(株)製〕40g、パーヘキシン25B〔日  
本油脂(株)製〕4g、及びジビニルベンゼン4gを加えて、25  
0℃で熔融混合した。結果を表6に示す。

表 6

比較例	使用した変性前	変性後の重合体の 2-ヒドロキシエチルアクリレート 含有率(mol%)	外周フローレート $\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$	接着強度 (エポキシ) $\text{kg}/\text{cm}^{-2}$	接着強度 (シリコン) $\text{kg}/\text{cm}^{-2}$
7	重合体				
7-1	合成例9参照	1.0	5	20	22
7-2	合成例10参照	0.9	10	19	18
7-3	合成例11参照	1.0	8	11	15
7-4	合成例12参照	1.0	10	14	11
7-5	合成例13参照	1.1	3	12	18

[比較例 8]

WO 96/37528の実施例41に記載の方法に準じて、合成例14で得られた変性付加重合体100重量部を、末端アミノ基含有ポリプロピレンオキサイド〔Jeffamine（登録商標）、以下試薬Aとする〕または末端アミノ基含有ポリブタジエン〔Hycar（登録商標）1300X45、以下試薬Bとする〕と反応させたものについて接着強度を測定した。使用溶媒は、オルトジクロロベンゼンであった。結果を表7に示す。

表 7

比較例	使用試薬 (使用量/部)	反応温度 ℃	外周フローレート $\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$	接着強度 (エポキシ) $\text{kg}/\text{cm}^{-2}$	接着強度 (シリコン) $\text{kg}/\text{cm}^{-2}$
8					
8-1	A (10)	120	未測定 (劣化)	5	4
8-2	A (10)	27	<1	4	2
8-3	B (10)	27	1	5	5
8-4	A (5)	27	3	6	8
8-5	B (5)	27	2	10	11

以上の表4～表7の結果より、比較例7における変性重合体は、

接着強度が不十分であり、比較例 8 における変性重合体は、メルトフローレートが低下して流動性が悪いために、接着強度が不十分であるのに比較して、実施例の変性重合体は、優れた接着強度を有していることが確認できる。

5

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、脂環式構造含有重合体を基材とする、接着性、耐熱性、耐湿性、低吸水性、誘電特性、長期信頼性に優れた接着性樹脂組成物が提供される。本発明の接着性樹脂組成物は、配線回路や電子部品など微細な凹凸面に対する接着性が良好で、しかも、温度サイクル試験及び高温高湿試験による評価基準を満足することができる。本発明の接着性樹脂組成物は、エレクトロニクス実装において、リペア性に優れている。本発明の接着性樹脂組成物は、例えば、電子部品の回路基板への接着・接合、電子部品の封止や絶縁、  
10 基板間の接続、層間絶縁膜、電子部品の搬送などの分野に、特に好適に適用することができる。

15

また、本発明によれば、優れた低吸水性、誘電特性、耐熱性を有しつつ、接着性、流動性に優れ、電子部品の接着に好適な有機基含有ノルボルネン系重合体が提供される。

## 請求の範囲

1. 脂環式構造含有重合体と分子量300～3,000の低分子  
量化合物とを含有する接着性樹脂組成物。  
5
2. 脂環式構造含有重合体100重量部に対して、低分子量化合物  
3～50重量部を含有する請求項1記載の接着性樹脂組成物。
3. 低分子量化合物がヒンダード化合物である請求項1記載の接  
10 着性樹脂組成物。
4. 脂環式構造含有重合体の数平均分子量が5,000以上であ  
る請求項1記載の接着性樹脂組成物。
- 15 5. 脂環式構造含有重合体が、極性基を有するものである請求項  
1記載の接着性樹脂組成物。
6. 極性基が、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、及びハロゲンからなる  
群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子または該ヘテロ原子  
20 を有する原子団である請求項5記載の接着性樹脂組成物。
7. 極性基が、エポキシ基、カルボニルオキシカルボニル基、カル  
ボキシシル基、ヒドロキシシル基、アミノ基、またはアミド基である  
請求項5記載の接着性樹脂組成物。  
25
8. 脂環式構造含有重合体が、側鎖に有機基を有するノルボルネ

ン系重合体である請求項 1 記載の接着性樹脂組成物

9. 側鎖に有機基を有するノルボルネン系重合体が、該重合体の  
ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により測  
5 定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) が 1, 000 ~  
1, 000, 000 であり、側鎖の有機基が炭素原子数を 3 ~ 30  
個含有して且つカルボキシル基及び少なくとも 1 つのその他の極性  
基をそれぞれ含有するノルボルネン系重合体である請求項 8 記載の  
接着性樹脂組成物。

10

10. 請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の接着性樹脂組成物  
を有機溶媒に溶解または分散させてなるワニス。

11. 請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の接着性樹脂組成物  
15 を形成してなるシート。

12. 側鎖に有機基を有するノルボルネン系重合体であって、該  
重合体のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC)  
により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) が 1,  
20 000 ~ 1, 000, 000 であり、側鎖の有機基が炭素原子数を  
3 ~ 30 個含有して且つカルボキシル基及び少なくとも 1 つのそ  
他の極性基をそれぞれ含有するものであることを特徴とするノルボ  
ルネン系重合体。

25 13. 側鎖の有機基中のその他の極性基が、酸素、窒素、及び硫  
黄からなる群より選ばれる少なくとも 1 つのヘテロ原子を含有する

極性基である請求項 1 2 記載のノルボルネン系重合体。

1 4. 側鎖の有機基中のその他の極性基が、エステル結合または  
アミド結合を有するものである請求項 1 2 記載のノルボルネン系重  
5 合体。

1 5. ノルボルネン系重合体に、ラジカル発生剤の存在下、炭素  
-炭素不飽和結合を有する無水カルボン酸を反応させた後、活性水  
素を有する化合物を反応させることにより、側鎖に有機基を有する  
10 ノルボルネン系重合体であって、該重合体のゲル・パーミエーショ  
ン・クロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換  
算の重量平均分子量（Mw）が 1, 000 ~ 1, 000, 000 で  
あり、側鎖の有機基が炭素原子数を 3 ~ 30 個含有して且つカルボ  
キシル基及び少なくとも 1 つのその他の極性基をそれぞれ含有する  
15 ノルボルネン系重合体を製造する方法。

1 6. ノルボルネン系重合体に、ラジカル発生剤の存在下、炭素  
-炭素不飽和結合を有する無水カルボン酸を反応させた後、活性水  
素を有する化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を反  
20 応させ、次いで、加水分解することにより、側鎖に有機基を有する  
ノルボルネン系重合体であって、該重合体のゲル・パーミエーショ  
ン・クロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換  
算の重量平均分子量（Mw）が 1, 000 ~ 1, 000, 000 で  
あり、側鎖の有機基が炭素原子数を 3 ~ 30 個含有して且つカルボ  
25 キシル基及び少なくとも 1 つのその他の極性基をそれぞれ含有する  
ノルボルネン系重合体を製造する方法。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01490

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C09J145/00, C09J201/00, C08L45/00, C08L101/00, C09D145/00, C09D201/00, C08G61/08, C08F32/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C09J1/00-C09J201/10, C08L1/00-C08L101/14, C09D1/00-C09D201/10, C08G61/08, C08F32/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 52-40561, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 29 March, 1977 (29. 03. 77), Claims ; Examples (Family: none)	1-7, 10-11
X	JP, 62-54744, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 10 March, 1987 (10. 03. 87), Claims ; page 3, upper left column (Family: none)	1, 2, 4, 10, 11
X	JP, 50-76144, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 21 June, 1975 (21. 06. 75), Claims (Family: none)	1, 2, 4-14
X	JP, 3-95286, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 19 April, 1991 (19. 04. 91), Claims ; page 12, upper right column, lower right column (Family: none)	12-16
X	JP, 54-149800, A (Showa Denko K.K.), 24 November, 1979 (24. 11. 79), Claims (Family: none)	12-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 June, 1999 (22. 06. 99)Date of mailing of the international search report  
6 July, 1999 (06. 07. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01490

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 52-101300, A (Showa Denko K.K.), 25 August, 1977 (25. 08. 77), Claims (Family: none)	12-14
X	JP, 5-214079, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 August, 1993 (24. 08. 93), Claims (Family: none)	12-14
X	JP, 51-31800, A (Showa Denko K.K.), 18 March, 1976 (18. 03. 76), Claims & DE, 2529963, A1 & US, 4022954, A	12-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01490

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matters of claims 12-14 concerning a norbornene polymer, those of claims 15-16 relating to a process for producing a norbornene polymer, and those of claims 1-11 concerning an adhesive resin composition are not considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>8</sup> C09J145/00, C09J201/00, C08L45/00, C08L101/00  
C09D145/00, C09D201/00, C08G61/08, C08F32/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>8</sup> C09J1/00-C09J201/10, C08L1/00-C08L101/14  
C09D1/00-C09D201/10, C08G61/08, C08F32/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 52-40561, A (日本ゼオン株式会社), 29. 3月. 1977 (29. 03. 77), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7, 10-11
X	J P, 62-54744, A (出光石油化学株式会社), 10. 3月. 1987 (10. 03. 87), 特許請求の範囲、3頁左上欄 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 10, 11
X	J P, 50-76144, A (日本合成ゴム株式会社), 21. 6月. 1975 (21. 06. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 06. 99

国際調査報告の発送日

06.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安原 達也 印

4 V

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 3-95286, A (三井石油化学工業株式会社), 19. 4月. 1991 (19. 04. 91), 特許請求の範囲, 12頁右上欄, 12頁右下欄 (ファミリーなし)	12-16
X	J P, 54-149800, A (昭和電工株式会社), 24. 11月. 1979 (24. 11. 79), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-16
X	J P, 52-101300, A (昭和電工株式会社), 25. 8月. 1977 (25. 08. 77), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-14
X	J P, 5-214079, A (日本ゼオン株式会社), 24. 8月. 1993 (24. 08. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-14
X	J P, 51-31800, A (昭和電工株式会社), 18. 3月. 1976 (18. 03. 76), 特許請求の範囲 &DE, 2529963, A1&US, 4022954, A	12-14

## 第1欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲12-14のノルボルネン系重合体に係る発明及び請求の範囲15-16のノルボルネン系重合体を製造する方法に関する発明と、請求の範囲1-11の接着性樹脂組成物に係る発明とは、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期限内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期限内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期限内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。